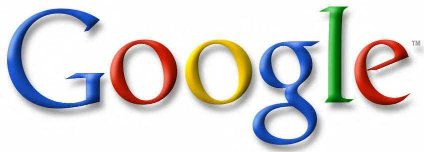










Jahresbericht

über die Fortschritte

der

reinen, pharmaceutischen und technischen

Chemie,

Physik, Mineralogie und Geologie.

Bericht über die Fortschritte

der

Chemie und verwandter Theile anderer Wissenschaften.

[hrsg. von F. Fittica

Für 1879. – 84]

Giessen.

J. Ricker'sche Buchhandlung.

1881. W

Jahresbericht

über die Fortschritte

der

Chemie

und verwandter Theile anderer Wissenschaften.

Unter Mitwirkung von

F. Braun, A. Breuer, C. Hell, H. Klinger, E. Ludwig, A. Naumann, F. Nies, H. Salkowski, G. Schultz, Zd. H. Skraup

herausgegeben von

F. Fittica.

Für 1879.

Giessen.

J. Ricker'sche Buchhandlung.

1881.

Für den vorliegenden Jahresbericht über die Fortschritte der Chemie und verwandter Theile anderer Wissenschaften ist bearbeitet worden:

die Zusammenstellung der Literatur von Prof. Naumann;

die allgemeine und physikalische Chemie von Prof. Naumann (Krystallkunde, allgemeine theoretisch-chemische und thermisch-chemische Untersuchungen) und Prof. Braun (elektrisch-, magnetisch- und optisch-chemische Untersuchungen);

die anorganische Chemie von Prof. Hell;

die organische Chemie von Dr. Klinger (Allgemeines, Cyanverbindungen, Nitrile, Cyanamid, Urethane, Harnstoffe, Harnsäure), Dr. Fittica (Kohlenwasserstoffe, Halogenverbindungen, Nitroverbindungen, Amidoverbindungen), Dr. Schultz (Diazo- und Azoverbindungen, Alkohole, Phenole), Dr. Klinger (Aldehyde, Ketone, Campher, Chi-

none), Prof. Salkowski (Säuren und Säureamide), Dr. Klinger (Sulfosäuren, Organometallverbindungen, organische Phosphor- und Arsenverbindungen), Dr. Skraup (Alkaloïde, Kohlenhydrate, Glycoside), Prof. Ludwig (Eiweiſskörper, Pflanzenchemie, Thierchemie), Dr. Skraup (Gährung und Fermente);

die analytische Chemie von Dr. Breuer (anorganischer Theil) und Dr. Bornträger (organischer Theil);

die technische Chemie von Dr. Fittica;

die Mineralogie und chemische Geologie von Prof. Nies.

F. Fittica.

Am 23. December des Jahres 1878 ist der Physiker Heinrich Buff (geb. 23. Mai 1805), Mitbegründer des Jahresberichts; im Jahre 1879 sind folgende Chemiker aus der Reihe der Lebenden ausgeschieden:

H. Geiſsler (geb. 1814, gest. 24. Januar 1879), K. Kamarsch (geb. 17. Oct. 1803, gest. 24. März 1879), F. Mohr (geb. 1806, gest. 5. Oct. 1879), K. T. L. Neubauer (geb. 26. Oct. 1830, gest. 2. Juni 1879), F. L. Sonnenschein (geb. 13. Juli 1817, gest. 26. Februar 1879), C. A. Trommer (geb. 1805, gest. 23. Mai 1879), W. G. Valentin (geb. 16. Mai 1829, gest. 1. Mai 1879), Brogniard, Fries.

Inhaltsverzeichnifs.

Allgemeine und physikalische Chemie.

Krystallkunde:

Allgemeine theoretisch- und physikalisch-chemische Untersuchungen:

Thermisch-chemische Untersuchungen:

Anorganische Chemie.

Vorlesungsversuche:

Allgemeines:

Metalle:

Organische Chemie.

Allgemeines:

Kohlenwasserstoffe der Fettreihe:

Kohlenwasserstoffe der aromatischen Reihe:

Halogenverbindungen der Fettreihe:

Halogenverbindungen der aromatischen Reihe:

Diazo- und Azoverbindungen; Indigo:

Alkohole der Fettreihe:

Aromatische Alkohole:

Phenole:

Aromatische Säuren:

Organometallverbindungen:

Organische Phosphorverbindungen:

Alkaloïde:

Kohlenhydrate, Glycoside:

Eiweiſskörper:

Pflanzenchemie:

Thierchemie:

Gährung, Fäulniſs und Fermente:

Analytische Chemie.

Allgemeines:

Erkennung und Bestimmung anorganischer Substanzen:

Erkennung und Bestimmung organischer Substanzen:

Technische Chemie.

Allgemeines; Metalle, Legirungen:

Metalloïde; Säuren; Oxyde; Salze:

Explosive Körper; Zündmassen:

Thonwaaren; Glas:

Agriculturchemie; Dünger; Desinfection:

Animalische Nahrungsmittel und Abfälle:

Vegetabilische Nahrungsmittel und Abfälle:

Heizung und Beleuchtung:

Oele; Fette; Harze; Theerproducte:

Pflanzen- und Thierfaser; Färberei:

Mineralogie.

Chemische Geologie.



Abkürzungen in den Citaten.

Eine eingeklammerte Zahl hinter einer Abkürzung bedeutet, dafs die citirte Bandzahl die einer 2., 3. . . . Reihe [Folge, série, series] ist.

Am. Acad. Proc. bedeutet : Proceedings of the American Academie of arts and sciences.

Anal. bedeutet : The Analyst, including the proceedings of the „society of public analysts". — London.

Ann. Chem. Pharm. „ Liebig's Annalen der Chemie u. Pharmacie, herausgegeben von F. Wöhler, H. Kopp, E. Erlenmeyer, J. Volhard. — Leipzig u. Heidelberg.

Ann. Chem. „ Liebig's Annalen der Chemie, herausgegeben von F. Wöhler, H. Kopp, A. W. Hofmann, A. Kekulé, E. Erlenmeyer, J. Volhard. — Leipzig u. Heidelberg.

Ann. chim. phys. „ Annales de chimie et de physique, par Chevreul, Dumas, Boussingault, Regnault, Wurtz. — Paris.

Ann. min. „ Annales des mines, rédigées par les ingénieurs des mines. — Paris.

Ann. Phys. „ Annalen der Physik und Chemie; neue Folge; unter Mitwirkung der physikalischen Gesellschaft in Berlin und insbesondere des Herrn H. Helmholtz herausgegeben von G. Wiedemann. — Leipzig.

Arch. néerland. „ Archives néerlandaises des sciences exactes et naturelles, publiées par la société hollandaise des sciences à Harlem et redigées par E. H. v. Baumhauer. — La Haye.

Arch. Pharm. „ Archiv der Pharmacie, redigirt von E. Reichardt. — Halle a. S.

Arch. ph. nat. „ Archives des sciences physiques et naturelles, troisième période. — Genève.

Ber. bedeutet : Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft zu Berlin.

Berg. Hütt. Ztg. „ Berg- und Hüttenmännische Zeitung, red. von Br. Kerl und Fr. Wimmer. — Leipzig.

Berl. Acad. Ber. „ Monatsberichte der Academie der Wissenschaften zu Berlin.

Bull. soc. chim. „ Bulletin de la société chimique de Paris; comprenant le procés-verbal des séances, les mémoires présentés à la société et l'analyse des travaux de chimie pure et appliquée; par MM. J. Bouis, P. T. Clève, G. Daremberg, Ph. de Clermont, P. P. Dehérain, Ch. Friedel, Ch. Girard, A. Henninger, F. de Lalande, F. Le Blanc, A. Riche, G. Salet, P. Schutzenberger, G. Vogt, E. Willm, A. Wurtz.

Chem. Centr. bedeutet : Chemisches Centralblatt, redigirt von R. Arendt. — Leipzig.

Chem. Ind. „ Die chemische Industrie. Monatsschrift, herausgegeben vom „Verein zur Wahrung der Interessen der chemischen Industrie Deutschlands"; redigirt von Dr. Emil Jacobsen. — Berlin.

Chem. News „ Chemical News, edited by W. Crookes. — London.

Chem. Soc. J. „ The Journal of the Chemical Society of London. — London.

Compt. rend. „ Comptes rendus hebdomadaires des séances de l'académie des sciences. — Paris.

Dingl. pol. J. „ Polytechnisches Journal, herausgegeben von E. M. Dingler, später von J. Zeman u. F. Fischer. — Augsburg.

Gazz. chim. ital. „ Gazzetta chimica italiana. — Palermo.

Jahrb. geol. Reichsanst. bedeutet : Jahrbuch der k. k. geologischen Reichsanstalt. — Wien.

Jahrb. Min. bedeutet : Neues Jahrbuch für Mineralogie, Geologie und Paläontologie; von E. W. Benecke, C. Klein u. H. Rosenbusch. — Stuttgart.

JB. f. bedeutet : Jahresbericht über die Fortschritte der Chemie und verwandter Theile anderer Wissenschaften. Unter Mitwirkung von F. Braun, A. Breuer, C. Hell, H. Klinger, E. Ludwig, A. Naumann, F. Nies, H. Salkowski, G. Schulz, Zd. H. Skraup, herausgegeben von F. Fittica. — Gießen.

Jenaische Zeitschr. f. Med. u. Naturw. bedeutet : Jenaische Zeitschrift für Medicin und Naturwissenschaft; herausgegeben von der medicinisch-naturwissenschaftlichen Gesellschaft zu Jena. — Leipzig.

J. pr. Chem. bedeutet : Journal für praktische Chemie, herausgegeben von H. Kolbe. — Leipzig.

Landw. Vers. Stat. bedeutet : Die landwirthschaftlichen Versuchs-Stationen. Organ für naturwissenschaftliche Forschungen auf dem Gebiete der Landwirthschaft. Unter Mitwirkung sämmtlicher deutschen Versuchs-Stationen herausgegeben von Friedrich Nobbe. — Berlin.

Leipz. naturf. Ges. Ber. bedeutet : Sitzungsberichte der naturforschenden Gesellschaft zu Leipzig.

Lond. geol. soc. Q. J. bedeutet : The Quarterly Journal of the Geological Society. — London.

Lond. R. Soc. Proc. bedeutet: Proceedings of the Royal Society of London.

Min. Mitth. bedeutet : Mineralogische Mittheilungen von G. Tschermak. — Wien.

Monit. scientif. bedeutet : Le moniteur scientifique; Journal des sciences pures et appliquées; par le Dr. Quesneville. — Paris.

N. Petersb. Acad. Bull. „ Bulletin de l'académie des sciences de St.-Petersbourg.

Pharm. J. Trans. bedeutet : Pharmaceutical Journal and Transactions. — London.

Phil. Mag. „ The London, Edinburgh and Dublin Philosophical Magazine and Journal of Science, conducted by R. Kane, W. Thomson and W. Francis. — London.

Rep. Br. Assoc. „ Report of the ... Meeting of the British Association for the Advancement of Science. — London.

Russ. Zeitschr. Pharm. „ Pharmaceutische Zeitschrift für Rufsland; herausgegeben von der pharmaceut. Gesellschaft in St. Petersburg; redigirt von E. Rennard.

Sill. Am. J. „ The American Journal of Science and Arts; J. D. Dana and B. Silliman. — Newhaven.

Verh. geol. Reichsanst. bedeutet : Verhandlungen der k. k. geologischen Reichsanstalt. — Wien.

Wien. Acad. Ber. bedeutet : Sitzungsberichte der mathematisch-naturwissenschaftlichen Klasse der Academie der Wissenschaften zu Wien.

Württemb. Jahresh. „ Württembergische naturwissenschaftliche Jahreshefte. Herausgegeben von H. v. Fehling, O. Fraas, F. v. Kraufs, P. v. Zech. — Stuttgart.

Zeitschr. anal. Chem. bedeutet: Zeitschrift für analytische Chemie; herausgegeben von R. Fresenius. — Wiesbaden.

Zeitschr. geol. Ges. „ Zeitschrift der deutschen geologischen Gesellschaft. — Berlin.

Zeitschr. Kryst. „ Zeitschrift für Krystallographie und Mineralogie. Unter Mitwirkung zahlreicher Fachgenossen des In- und Auslandes herausgegeben von P. Groth. — Leipzig.

Zeitschr. physiol. Chem. „ Zeitschrift für physiologische Chemie, herausgegeben von F. Hoppe-Seyler. — Strafsburg.

Weitere Abkürzungen entsprechen den obigen oder den ausführlichen Titeln so nahe, dafs von einer erschöpfenden Verzeichnung hier abgesehen werden darf.

Corresp.	bedeutet	Correspondenz
corr.	„	corrigirt
red.	„	reducirt
Gew.	„	Gewicht
resp.	„	respective
Thl.	„	Theil
spec.	„	specifisch.

In diesem Jahresbericht bedeuten die Symbole der Elemente die nachverzeichneten *Atomgewichte* :

Aluminium	Al=27,4	Jod	J=127	Sauerstoff	O=16
Antimon	Sb=122 *)	Kalium	K=39	Schwefel	S=32
Arsen	As=75	Kobalt	Co=59	Selen	Se=79,4
Baryum	Ba=137,1	Kohlenstoff	C=12	Silber	Ag=108
Beryllium	Be=13,8 [1])	Kupfer	Cu=63,5	Silicium	Si=28
Blei	Pb=207	Lanthan	La=139 [6])	Stickstoff	N=14
Bor	Bo=11	Lithium	Li=7	Strontium	Sr=87,6
Brom	Br=80	Magnesium	Mg=24	Tantal	Ta=182
Cadmium	Cd=112	Mangan	Mn=55	Tellur	Te=128
Cäsium	Cs=133	Molybdän	Mo=96	Thallium	Tl=204
Calcium	Ca=40	Natrium	Na=23	Thorium	Th=231
Cer	Ce=138 [2])	Nickel	Ni=59	Titan	Ti=50
Chlor	Cl=35,5	Niob	Nb=94	Uran	Ur=180
Chrom	Cr=52	Osmium	Os=199	Vanadium	V=51,3
Didym	Di=145 [3])	Palladium	Pd=106	Wasserstoff	H=1
Eisen	Fe=56	Phosphor	P=31	Wismuth	Bi=210
Erbium	Er=170 [4])	Platin	Pt=197	Wolfram	Wo=184
Fluor	Fl=19	Quecksilber	Hg=200	Yttrium	Y=91 [7])
Gallium	Gl=70	Rhodium	Rh=104	Zink	Zn=65
Gold	Au=197	Rubidium	Rb=85,4	Zinn	Sn=118
Indium	In=113,4 [5])	Ruthenium	Ru=104	Zirkonium	Zr=90
Iridium	Ir=198				

*) Wahrscheinlich ; nach neueren Untersuchungen von F. Keſsler.

[1]) Beryllerde = Be_2O_3. — [2]) Ceriumoxyde = Ce_2O_3 und CeO_2. — [3]) Didimoxyd = Di_2O_3. — [4]) Erbiumoxyd = Er_2O_3. — [5]) Indiumoxyd = In_2O_3. — [6]) Lanthanoxyd = La_2O_3. — [7]) Yttererde = Y_2O_3.

Alle Temperaturangaben beziehen sich, wofern nicht ausdrücklich das Gegentheil ausgesprochen ist, auf die hunderttheilige Scale.

Für die Bezeichnung der **Maafse** und **Gewichte** sind diejenigen Abkürzungen gebraucht, welche nach Beschlufs des Bundesraths durch Bekanntmachung im Reichsanzeiger vom 13. December 1877 zur Einführung für den amtlichen Verkehr, sowie den Unterricht in den öffentlichen Lehranstalten den Bundesregierungen unterbreitet sind. Dieselben unterscheiden sich von den früher im Jahresbericht üblichen nur wenig; es sind die folgenden:

A. Längenmaafse:

Kilometer	km
Meter	m
Centimeter	cm
Millimeter	mm.

B. Flächenmaafse:

Quadratkilometer	qkm
Hectar	ha
Aar	a
Quadratmeter	qm
Quadratcentimeter	qcm
Quadratmillimeter	qmm.

C. Körpermaafse:

Kubikmeter	cbm
Hectoliter	hl
Liter	l
Kubikcentimeter	ccm
Kubikmillimeter	cmm.

D. Gewichte:

Tonne	t
Kilogramm	kg
Gramm	g
Milligramm	mg.

E. Sonstige Maafseinheiten:

Meterkilogramm	mkg
Atmosphäre	atm
Calorie oder Wärmeeinheit	cal
Procent	Proc.
Promille	Prom.



B e r i c h t i g u n g e n.

In dem Register zu den Jahresberichton f. 1867 bis 1876 :

S. 661 links Z. 26 v. u. statt Bestandth. lies Best.

Im JB. f. 1877 :

S. 42 Z. 3 v. u. statt 3,209 lies 2,209.
S. 478 Z. 6 v. o. statt $N(C_2H_5)_3C_7H_7J$ lies $N(C_2H_5)_3C_7H_7J_3$.

Im JB. f. 1878 :

S. 280 Z. 7 v. o. statt 15 Thl. Wasser von 15° lies 50 Thl. Wasser von 19°.
S. 1071 Z. 3 u. 4 v. o. statt Mazzari lies Mazzara.
S. 1073 Z. 7 v. u. statt CH_2 lies NH_2.
S. 1127 Anm. (2) statt 1848 lies 1878.
S. 1247 Z. 1 v. o. statt Astrophillits lies Astrophyllits.
S. 1327 links Z. 20 v. u. statt Blennard lies Bleunard.
S. 1328 links Z. 22 v. u. statt calorimetrische lies colorimetrische.
S. 1328 rechts Z. 19 v. o. statt $C_{16}H_{20}$ lies $C_{16}H_{12}$.
S. 1332 links Z. 14 und 15 v. o. statt Hallogene lies Halogene.
S. 1334 links Z. 27 v. o. statt Debrunfaut lies Dubrunfaut.
S. 1387 links Z. 19 v. u. statt Ozooxyverbindungen lies Azooxyverbindungen.
S. 1432 links Z. 19 v. o. statt farbloser lies farbiger.

Im JB. f. 1879 :

S. 540 Z. 4 v. u. statt Dibrom-o-resolphtalin lies Dibrom-o-kresolphtalin.

S. 648 Z. 18 v. u. statt comensäure lies meconsäure.

S. 741 Z. 15 v. o. statt Amidodibromsulfosäure lies Amidodibrombenzolsulfosäure.

S. 1013 Z. 13 v. o. statt Bieger lies Brieger.

S. 1044 Z. 3 v. o. statt Jadkalium lies Jodkalium.

S. VI unten sind die Namen Brogniard und Fries zu streichen (als Nichtchemiker).

Allgemeine und physikalische Chemie.

Krystallkunde.

M. Websky (1) hat der früheren (2) Abhandlung über die Relation der Winkel zwischen vier Krystallflächen in einer Zone und die der Winkel zwischen vier Kanten in einer Fläche zwei weitere folgen lassen über die Wahl der Projectionsaxen in einer Normalenprojection für *triklinische Krystalle* und über *Krystallberechnung* im triklinischen System. Die Rechnung wird ausschliefslich zonenweise geführt und dadurch möglichst vereinfacht.

Th. Liebisch (3) giebt eine analytisch-geometrische Behandlung der *Relationen zwischen den Flächenwinkeln der einfachen Krystallformen*, für welche die gemeinsame Quelle die Fundamentalgleichung der räumlichen Goniometrie, d. i. die Gleichung zwischen den von fünf Geraden oder Ebenen unter einander eingeschlossenen Winkeln ist.

Th. Liebisch (4) giebt einen weiteren (5) analytisch geometrischen Beitrag zur *Lehre von den Krystallzwillingen*.

G. Junghann (6) erläutert die Hauptzüge eines neuen

(1) Berl. Acad. Ber. 1879, 124 bis 132 u. 339 bis 364; Zeitschr. Kryst. 4, 203 bis 218. — (2) JB. f. 1876, 1. — (3) Zeitschr. Kryst. 4, 263. — (4) Zeitschr. Kryst. 4, 201. — (5) JB. f. 1877, 3. — (6) Jahrb. Min. 1879, 360.

Systems der Darstellung der *Geometrie der Krystalle* in einer exact mathematischen Form.

G. Uzielli (1) hat Studien über *theoretische Krystallographie* mitgetheilt.

W. J. Lewis (2) giebt eine Notiz über Rechnungsmethoden im *rhomboëdrischen System.*

A. Sadebeck (3) hat eine Abhandlung über *geneigtflächige Hemiëdrie* veröffentlicht.

L. Sohncke (4) weist einen Einwurf von A. de Lapparent (5) gegen Seine (6) neue Theorie der *Krystallstructur* zurück.

L. Sohncke (7) hat das *Verwitterungsellipsoïd rhomboëdrischer Krystalle* untersucht, veranlaſst durch die Angabe von Pape (8), daſs bei den rhomboëdrischen Krystallen das Verwitterungsellipsoïd eine Kugel sei, während diejenigen Ellipsoïde, welche die anderen Eigenschaften wie Wärmeleitung u. s. w. darstellen, hier Rotationsellipsoïde sind, deren Rotationsaxe parallel der Hauptaxe ist. Durch Wiederholung der Messungen der Verwitterungsflecken an den *unterschwefelsauren Salzen* des *Strontiums,* des *Calciums* und des *Bleis* von der Formel $MS_2O_6 + 4$ aq kam Sohncke zu dem Ergebniſs, daſs deren Verwitterungsflächen jedenfalls nicht Kugeln sind, sondern sich angenähert als Rotationsellipsoïde auffassen lassen, und zwar sei dasjenige der beiden ersteren Salze ein abgeplattetes mit dem Axenverhältniſs 10 : 12, dasjenige des Bleisalzes aber ein verlängertes mit dem Axenverhältniſs 11 : 10.

Nach Beobachtungen von E. Jannettaz (9) fällt das *Axensystem,* welches die *Cohäsion* miſst, zusammen mit dem, welches für die Fortpflanzung der Wärme gilt. Uebrigens ist die gröſste

(1) Im Ausz. Zeitschr. Kryst. **3**, 231. — (2) Zeitschr. Kryst. **3**, 426; Phil. Mag. [5] **7**, 176. — (3) Jahrb. Min. 1879, 883 aus Zeitschr. d. deutsch. geol. Ges. 1878. — (4) Ann. Phys. [2] **6**, 545 bis 552. — (5) Ann. de la Soc. scient. de Bruxelles, 1878. — (6) JB. f. 1875, 1. — (7) Zeitschr. Kryst. **4**, 225 bis 231. — (8) JB. f. 1865, 7. — (9) Jahrb. Min. 1879, 586 aus Bull. de la soc. min. de France 1879, Nr. 1.

Axe der betreffenden Ellipse auch die Richtung des gröfsten Widerstands bei der Biegung und die der gröfsten Elasticität.

Lecoq de Boisbaudran (1) beharrt bei Seiner (2) Ansicht, dafs *kein bewegliches Gleichgewicht* zwischen einer Krystallfläche und der Mutterlauge bestehe. Da ferner die Widerstandsfähigkeit gegen Zustandsänderungen für die verschiedenen Flächen des nämlichen Krystalls nicht die gleiche sei und jede Fläche ohne Verlust und Gewinn von Substanz in einer Mutterlauge von innerhalb gewisser Grenzen schwankender Concentration sich erhalten könne, so sei die *Löslichkeit* eines Körpers nicht genügend definirt durch die in der Flüssigkeit bei einer gegebenen Temperatur und überschüssiger fester Substanz enthaltene Menge, sondern man müsse aufserdem die Art der Flächen und der Operation angeben. — F. Klocke (3) stellt Lecoq de Boisbaudran Seine Beobachtungen entgegen. Derselbe kommt zu dem Schlufs, dafs Lecoq die Grenzen, innerhalb deren der Krystall bei Concentrationsschwankungen unverändert zu bleiben scheine, nach makroskopischen Beobachtungen ziemlich weit gefunden habe, während Er selbst durch Einführung des Mikroskops in den Versuch fand, dafs dieselben den von Lecoq behaupteten Betrag keineswegs erreichen.

Ch. W. Quin (4) beschreibt Seine *Darstellung grofser Krystalle*.

Lecoq de Boisbaudran (5) hat einen *Alaunoktaëder* mit vier glatten und vier runzeligen Flächen zweier vereinigter entgegengesetzter Tetraëder erhalten durch mehrstündiges Einsenken eines Oktaëders von Chrom-Kalialaun in eine leicht übersättigte Lösung von basischem Thonerde-Ammoniakalaun, welche bei langsamer Krystallisation Würfel liefert. — F. Klocke (6)

(1) Compt. rend. 88, 360, 629; im Ausz. Jahrb. Min. 1879, 886. — (2) Vgl. JB. f. 1878, 4. — (3) Zeitschr. Kryst. 4, 76; Verh. der naturforsch. Ges. zu Freiburg i. B. 7, 4; auch Jahrb. Min. 1879, 886, 887 u. 890 bis 892. — (4) Chem. News 39, 110. — (5) Compt. rend. 88, 360; Bull. de la soc. min. de France 2, 41; im Ausz. Jahrb. Min. 1879, 887, 888. — (6) Jahrb. Min. 1879, 888, 889.

hat bei mehrmaliger Wiederholung des vorerwähnten Versuchs niemals diesen Erfolg erhalten. Das Aussehen des eingelegten Chromalauns änderte sich je nach dem Grade der Uebersättigung der angewandten Lösung. Die Vertheilung der rauh gewordenen Flächen war aber nicht durch die Natur des Chromalauns herbeigeführt, sondern sie zeigte sich abhängig von der Lage des Krystalls in der Lösung. — E. Jannettaz (1) erinnert bei der Mittheilung von Lecoq an die Beobachtung Beudant's, die von R. Weber (2) und Ihm bestätigt wurde, wonach Alaunkrystalle, die sich aus der Lösung in starker Salzsäure absetzen, Flächen des Pentagondodekaëders $\frac{\infty O 2}{2}$ tragen. — Friedel (3) machte darauf aufmerksam, daſs, wenn am Alaun Pentagondodekaëder und Tetraëder gleichzeitig vorkämen, er wie das chlorsaure Natron Circularpolarisation besitzen müsse — F. Klocke (4) hat keine Spur von Circularpolarisation gefunden. — G. Uzielli (5) erinnert daran, daſs die Vertheilung der Flächen, auf denen die von Ihm (6) beschriebenen Lösungsstreifen vorkommen, eine der tetraëdrischen Hemiëdrie entsprechende sei, wenn der betreffende Alaunkrystall auf einer Oktaëderfläche aufgelegen habe. — Lecoq de Boisbaudran (7) macht aber darauf aufmerksam, daſs die Lösungsstreifen zu der Auflagerungsfläche in Beziehung stehen, daſs sie der Richtung der Schwerkraft folgen, daſs sie von Strömungen herrühren, die durch Concentrationsverschiedenheiten in der Nähe des geätzten Krystalls bedingt sind.

C. Bodewig (8) hat mehrere Reihen *krystallographisch-optischer Untersuchungen organischer Körper* veröffentlicht. Die Einzelergebnisse sind bei den betreffenden Verbindungen aufgeführt (9). Die allgemeineren Schluſsfolgerungen hinsichtlich der

(1) Jahrb. Min. 1879, 888. — (2) Pogg. Ann. **109**, 379. — (3) Jahrb. Min. 1879, 889. — (4) Jahrb. Min. 1879, 889. — (5) Bull. de la soc. min. de France **2**, 89; Jahrb. Min. 1879, 887, 889. — (6) Jahrb. Min. 1878, 839. — (7) Bull. de la soc. min. de France **2**, 91; Jahrb. Min. 1879, 888, 889. — (8) Zeitschr. Kryst. **1**, 583 bis 595; **3**, 381 bis 420; **4**, 57 bis 68. — (9) JB. f. 1877 und dieser JB. an den in den Registern angegebenen Stellen.

hervortretenden Beziehungen seien nachstehend wiedergegeben: Die Pseudocumolsulfonsäure und Mesitylensulfonsäure sind isomer und zeigen, wie diefs schon vielfach nachgewiesen wurde, bei verschiedener Krystallform noch eine gewisse Winkelähnlichkeit, welche sich in den Prismenwinkeln und den, letzteren entsprechenden Elementen der Krystalle ausdrückt. Die Pseudocumolsulfonsäure ist monosymmetrisch mit einem Prismenwinkel von 89°29′; $a : b : c = 0{,}99131 : 1 : ?$; $\beta = 89°1'$. Die Mesitylensulfonsäure ist rhombisch (110) : (1$\bar{1}$0) = 91°56′; $a : b : c = 0{,}96681 : 1 : 0{,}64377$. Aehnliches findet statt bei der „α"- und „β"-Benzoylbenzoësäure. Die erstere ist monosymmetrisch; $a : b : c = 2{,}9403 : 1 : 13{,}199$; $\beta = 68°1'$. Die letztere ist asymmetrisch; $a : b : c = 0{,}50681 : 1 : 0{,}63333$; $\beta = 61°37'$. Die Axen a verhalten sich wie 6 : 1. — Das Nitrochlormetachlornitrobenzol (Stell. 1. 3. 4) ist ein ausgezeichnetes Beispiel eines polymorphen Körpers; dasselbe ist isomer mit dem $C_6H_3Cl(NO)_2$ der Stellung 1. 2. 3. Die α-Modification des ersteren hat das Axenverhältnifs $a : b : c = 1{,}8873 : 1 : 0{,}9810$; $\beta = 65°46'$; letzteres $a : b : c = 1{,}7485 : 1 : ?$; $\beta = 66°30'$. — Isohydrobenzoïn- und Hydrobenzoïn-Anhydrid sind physikalisch isomer oder was dasselbe ist „dimorph". Die Elemente der Krystalle sind fast gleich; das Isohydrobenzoïn-Anhydrid hat folgende Elemente: $a : b : c = 0{,}52538 : 1 : 1{,}4187$; $\beta = 81°8'$. Hydrobenzoïn-Anhydrid: $a : b : c = 0{,}49581 : 1 : 1{,}48163$; $\beta = 82°37'$. Die Krystalle unterscheiden sich jedoch leicht durch ihre Spaltbarkeit. Die ersteren spalten vollkommen nach der Symmetrieebene, die letzteren nach der Basis. Das Isohydrobenzoïn $\begin{matrix} C_6H_5\text{-}C(OH)_2 \\ C_6H_5\text{-}CH_2 \end{matrix}$ steht zu seinem Anhydride in naher krystallographischer Beziehung. Das Isohydrobenzoïn hat folgende Elemente: $a : b : c = 1{,}5667 : 1 : 0{,}7344$; $\beta = 81°7'$. Das Anhydrid: $a : b : c = 0{,}52538 : 1 : 0{,}70935$; $\beta = 81°38'$. Das Orthodinitrotoluol (Stell. 1. 2. 4) leitet sich vom Paranitrotoluol durch den Eintritt von NO_2 an die Stelle eines „H"-Atomes ab. Das rhombische System des letzteren wurde hierdurch in ein weniger symmetrisches System umgeändert.

Das Paranitrotoluol ist rhombisch, $a : b : c$ = 0,91074 : 1 : 1,0965. Orthodinitrotoluol ist monosymmetrisch, $a : b : c$ = 0,85930 : 1 : 0,54076; β = 85°12′. Die Axen a sind nahezu gleich geblieben, die Axen c verhalten sich wie 2 : 1, während die Axenschiefe beim Orthodinitrotoluol nur eine sehr geringe ist. — Die Phenyldibrompropionsäure vom Schmelzpunkt 196° leitet sich von der Phenylmonobrompropionsäure durch Substitution ab. Der Eintritt eines Br-Atoms an die Stelle eines Wasserstoff-Atoms bewirkt in der Regel eine Aenderung des Systems, und die morphotropen Beziehungen sind leicht erkenntlich, wenn im Molekül nur ein Atom Br vorhanden ist. Tritt aber noch ein zweites Atom Br hinzu, so scheint sich der Körper einem symmetrischen System zu nähern, wie diefs ja in der That bei Eintritt von drei Atomen der Fall ist. Die Phenylmonobrompropionsäure hat die Elemente : $a : b : c$ = 1,3613 : 1 : 1,5962; β = 69°14′. Die Dibromsäure : $a : b : c$ = 0,23916 : 1 : 0,346933; β = 78°38′. Die Axen a verhalten sich wie 6 : 1, während die Axen c in keinem einfachen Verhältnisse stehen. — Von grofsem Interesse sind die Beziehungen der Methyl- und Aethyläther zu ihren Säuren und zu einander. Die Aether zeigen manchmal morphotrope Beziehungen zu ihren Säuren, manchmal nicht. Neuerdings hat sogar Strüver (1) gefunden, dafs der Aethyläther wie der Methyläther der Parasantonsäure vollkommen isomorph seien. Vergleicht man den Methyläther der Phenyldibrompropionsäure mit der Säure selbst, so erkennt man eine deutliche morphotrope Einwirkung des eintretenden Methyls. Die *Säure* hat folgende Elemente : $a : b : c$ = 0,23916 : 1 : 0,346933; β = 82°38′ (nach 010 spaltend). Der *Methyläther* : $a : b : c$ = 0,930885 : 1 : 1,51683; β = 82°38′ (nach 001 spaltend). Die Axen a stehen genau im Verhältnifs von 1 : 4, während die Axen c in keinem einfachen Verhältnisse stehen (9 : 2). Die Axen $a : c$ verhalten sich in beiden Fällen nahezu wie 1 : 1½, wie diefs aus den Winkeln : 101 : 001

(1) JB. f. 1878, 829.

= 47°53′ bei der Säure, 101 : 001 = 53°12 beim Methyläther ersichtlich ist. Der *Aethyläther* der Phenyldibrompropionsäure hat ein Axenverhältnifs von *a* : *b* : *c* = 1,15761 : 1 : 1,62549; β = 88°40′. Durch den Eintritt von CH_2 in den Methyläther hat also keine Aenderung des Systems stattgefunden, die Axe *c* ist ziemlich constant geblieben, während die Axe *a* eine Aenderung erlitten hat. Vergleicht man den Aethyläther mit der Säure, so findet man die Beziehungen nicht so deutlich erkennbar. Das System ist dasselbe geblieben. Die Säure hat eine gröfsere Axenschiefe, die Axen *a* und *c* stehen indefs bei beiden fast genau in demselben Verhältnisse. Aehnliche Beziehungen finden statt zwischen dem Methyl- und Aethyläther der Dibenzoylphenylglycerinsäure. Der Methyläther hat die Elemente: *a* : *b* : *c* = 0,96569 : 1 : 0,9008; β = 82°14′. Der Aethyläther: *a* : *b* : *c* = 1,19882 : 1 : 0,87261; β = 83°4′. Die Axen *a* haben mithin eine Aenderung erlitten, während das System dasselbe geblieben ist. Die Axenschiefen sind bei beiden nahezu gleich. Der Dibrombernsteinsäure-Dimethyläther ist monosymmetrisch: *a* : *b* : *c* = 0,54107 : 1 : ?; β = 84°27′. Der Diäthyläther ist rhombisch: *a* : *b* : *c* = 0,55888 : 1 : 0,39498. Der Eintritt zweier CH_2 hat ein regelmäfsigeres System zur Folge gehabt, während die Winkel der Prismen nahezu gleichgeblieben sind. Das Dinitrochlorphenol (Stell. 1. 2. 4. 6; Schmp. 80,5°) leitet sich vom Nitrochlorphenol (Stell. 1. 2. 4; Schmp. 86°) durch Substitution eines H-Atoms durch NO_2 ab. Das Krystallsystem ist dasselbe geblieben, die Axenschiefe ist bei beiden gleich, die Axen *a* und *c* sind fast gleich. Das β-Dinitroparadichlorbenzol ($C_6H_2ClNO_2NO_2Cl$ = 1. 2. 3. 4) läfst sich vergleichen mit Nitroparadichlorbenzol ($C_6H_3ClNO_2Cl$ = 1. 2. 4). Der Eintritt eines weiteren NO_2 hat das System symmetrischer gemacht, indem aus dem asymmetrischen Nitroparadichlorbenzol das monosymmetrische Dinitroparadichlorbenzol geworden ist. Der Winkel der Spaltungsebene des letzteren zur anliegenden Basis = (100) : (001) ist 63°38′. Der Winkel der Spaltungsebene beim Nitroparadichlorbenzol zur anliegenden Fläche = (001) : ($\bar{1}$10) beträgt 64°58′. Das

α-Dinitroparadichlorbenzol ($C_6H_2ClNO_2ClNO_2$ = 1. 2. 4. 6) läfst sich ebenfalls von $C_6H_3ClNO_2Cl$ (1. 2. 4) ableiten. Auch diefsmal ist der um NO_2 reichere Körper symmetrischer geworden und findet man auch hier die beiden Winkel von 64° wieder : bei ersterem ist (010) : (110) 64°4′; bei letzterem (001) : (1$\bar{1}$0) 64°4′. Die beiden Isomeren $C_6H_2ClNO_2NO_2Cl$ (1. 2. 3. 4) und $C_6H_2ClNO_2ClNO_2$ (1. 2. 4. 6) haben eine verschiedene Krystallform. Der Eintritt eines NO_2-Moleküls übt also eine verschiedene Wirkung aus, je nach der Stellung des H-Atoms, welches substituirt wird. — Das Pikrylchlorid $C_6H_2ClNO_2NO_2NO_2$ (1. 2. 4. 6) kann mit dem Dinitrochlorbenzol $C_6H_3ClNO_2NO_2$ (1. 2. 4) verglichen werden. Durch den Eintritt eines weiteren NO_2 ist beim Pikrylchlorid das Krystallsystem unsymmetrischer geworden. Eine Anzahl vergleichbarer Winkel sind indessen noch vorhanden, so sind :

Pikrylchorid		Dinitrochlorid	β	α
(100) : (001)	77°26′	(110) : (1$\bar{1}$0)	79°42′	77°55′
(100) : (1$\bar{1}$0)	60 45	(1$\bar{1}$0) : (1$\bar{1}$1)	58 54.	

Ein Vergleich des Benzodiphenylamids $C_6H_5\text{-}C\langle^{O}_{N(C_6H_5)_2}$ mit dem Benzodiphenylthiamid $C_6H_5\text{-}C\langle^{S}_{N(C_6H_5)_2}$ zeigt, dafs auch in organischen Verbindungen die beiden Elemente S und O sich nicht isomorph vertreten, wie diefs bei organischen Verbindungen längst bekannt ist. — Eine krystallographische Beziehung findet auch zwischen dem Orthodinitrotoluol und dem Orthodinitrobenzol statt. Letzteres läfst sich so stellen, dafs man die Elemente hat : $a : b : c$ = 0,56885 : 1 : 0,57338; β = 84°17′. Das Orthodinitrotoluol hat die Elemente : $a : b : c$ = 0,85930 : 1 : 0,54076; β = 85°12′. — Von den untersuchten drei Modificationen der Metanitrobenzoësäure steht in der Krystallform am nächsten der Benzoësäure die stabile γ-Modification, denn deren Prismenwinkel (1) beträgt 87°48′, derjenige der Benzoësäure 87°36′; beiderlei Krystalle haben nur geringe Axenschiefe, aber die Symmetrieebene halbirt bei dem einen den stumpfen, bei dem andern den scharfen Winkel des fast rechtwinkeligen

(1) JB. f. 1877, 735.

Prismas. Eine gewisse Aehnlichkeit der Krystallformen ist jedoch erkennbar auch bei den beiden anderen Modificationen der Metanitrobenzoësäure, da auch deren Axenschiefe gering ist und derjenigen der Benzoësäure noch näher steht. Es beträgt der Winkel β : Benzoësäure 82°55′; α-Metanitrobenzoësäure 83°29′; β-Metanitrobenzoësäure 86°24′; γ-Metanitrobenzoësäure 88°49′. Das bei allen diesen Körpern nur wenig von 1 verschiedene Axenverhältniſs $a : b$ zeigt folgende Reihe : Benzoësäure $a : b$ = 1,0508 : 1; γ-Metanitrobenzoësäure 0,9656 : 1; α-Metanitrobenzoësäure 0,8348 : 1; β-Metanitrobenzoësäure 0,7646 : 1. Der Aethyläther der Metanitrobenzoësäure zeigt mit der stabilen Modification dieser Säure nahe übereinstimmendes Axenverhältniſs $a : b$ und einen nicht sehr verschiedenen Winkel β; in Folge dessen sind die Prismenwinkel beider Körper sehr ähnlich : Metanitrobenzoësäure 87°36′; Aethyläther derselben 85°3′. Lage der Symmetrieebene zum Prisma identisch. Die Axenschiefe des Aethers ist noch ähnlicher derjenigen der α-Modification der Säure. Der Phenyläther der Benzoësäure zeigt mit der letzteren nur noch eine Aehnlichkeit des Winkels (100) (001) = β.

G. Wyrouboff (1) verwirft in einem Beitrag zum chemischen, geometrischen und optischen *Isomorphismus* die Anschauung, wonach nur solche Substanzen für isomorph gelten, welche bei gleicher Zusammensetzung und gleicher Form in allen Verhältnissen zusammenkrystallisiren können. Nach Ihm sind die Körper isomorph, wenn sie ähnliche Gestalt besitzen und in Verhältnissen zusammenkrystallisiren, welche nicht diejenigen der Atomgewichte sind. Derselbe zeigt an einigen Thatsachen : 1) daſs der geometrische Isomorphismus kein nothwendiges Ergebniſs der Zusammensetzung ist, indem sonst das Chromat des Ammoniaks mit dem Sulfat isomorph sein müſste; 2) daſs die Identität der Krystallform bestehen kann für wasserfreie und hydratwasserhaltige Salze, für einfache und Doppelsalze, folglich für Körper, zwischen welchen kein chemischer Isomorphismus

(1) Bull. soc. mineralogique de France 1879, Nr. 6.

statthat; 3) dafs der optische Isomorphismus, d. h. die gleiche Orientirung der Axenebene in der nämlichen Reihe zusammenfallen kann oder auch nicht zusammenfallen mit der geometrischen Verschiedenheit und der chemischen Unähnlichkeit.

P. Friedländer (1) hat die vorliegenden Beobachtungen über angebliche *isomorphe Vertretung von Kupfer und Baryum* näher verfolgt und gefunden, dafs eine solche *nicht* vorliegt.

G. Wyrouboff (2) bestätigt durch weitere Versuche die frühere Schlufsfolgerung von Daubrée (3), dafs, entgegen der Auffassung von Leydolt (4), die durch Fluorwasserstoff erzeugten *Aetzfiguren amorpher Silicate* nicht der Glasmasse selbst zukommen, sondern Krystallnadeln eines Kaliumfluosilicats darstellen, welche sich auf der Glasfläche auflagern.

Allgemeine theoretisch- und physikalisch-chemische Untersuchungen.

P. Kremers (5) hat den ersten Band der auf eine Gruppirung der Elemente in einem Körpernetz sich gründenden *physikalisch-chemischen Untersuchungen* vollendet. Einschlägige Erwähnungen finden sich in diesen Jahresberichten (6).

J. N. Lockyer (7) hat Seine (8) auf die *zusammengesetzte Natur der Elemente* abzielenden vergleichenden Betrachtungen der Spectren von Gestirnen und von Elementen nunmehr auch der Royal Society vorgetragen.

J. G. Greenfell (9) schlägt zur Erkennung der etwaigen

(1) Zeitschr. Kryst. **3**, 180 bis 185. — (2) Bull. soc. mineralogique de France 1879, Nr. 8. — (3) Observations sur le métamorphisme, Paris 1858, 13. — (4) JB. f. 1852, 370. — (5) Physikalisch-chemische Untersuchungen, 8 Hefte, Wiesbaden 1869 bis 1878. — (6) JB. f. 1863 bis JB. f. 1869. — (7) Lond. R. Soc. Proc. 1878, **28**, 157 bis 180; Chem. News **39**, 1 bis 5 und 11 bis 16; Chem. Centr. 1879, 151 bis 160 u. 167 bis 173; Arch. ph. nat. [3] **1**, 5 bis 40; Monit. scientif. [3] **9**, 311 bis 327; Sill. Am. J. [3] **17**, 93 bis 116. — (8) JB. f. 1878, 7. — (9) Ann. Phys. Beibl. 1879, 849 aus Chem. News **39**, 65.

Dissociation der Elemente vor, mehrere im Flammenbogen zugleich zum Glühen zu bringen, indem dann eventuell ihre getrennten Bestandtheile sich bei der Abkühlung zu neuen Elementen vereinen.

R. Pictet (1) bespricht unter dem Titel „Betrachtungen über die experimentelle Möglichkeit der *Dissociation einiger Metalloïde*" die theoretischen und experimentellen Schwierigkeiten der *Erzeugung so hoher Temperaturen*, wie sie mancherlei wissenschaftliche Bedürfnisse der Chemie und Physik erfordern. Derselbe giebt dann allgemeine oder vielmehr theoretische Winke für Anordnung einer Vorrichtung, welche es gestatten soll, genügend hohe Temperaturen mit Hülfe der Sonnenstrahlung zu erzielen, indem man genau den wesentlichen Unterschied zwischen hohen Temperaturen und Wärmemengen beachtet. Er bedauert, daſs Seine Mittel Ihm nicht die Ausführung der in den Hauptzügen beschriebenen Apparate gestatten, hofft aber, daſs das angegebene Grundprincip es bald ermöglichen werde, vielleicht die einfachen Körper auf eine geringere Anzahl zurückzuführen.

N. D. C. Hodges (2) berechnet den Radius eines kugelförmig gedachten *Wassermoleküls* aus der Umwandlung des flüssigen Wassers in Dampf zu $r = 0{,}000000005$ cm, welcher Werth mit den Ergebnissen von W. Thomson, von Maxwell u. A. (3) nahe übereinstimme.

R. Rühlmann (4) hat aus den mittleren Weglängen der Moleküle, aus den beobachteten Abweichungen der Gase vom Boyle-Mariotte'schen Gesetz und aus deren kritischen Temperaturen angenähert die absoluten Werthe der *Durchmesser der Moleküle einiger Gase* berechnet. Er fand

den Durchmesser ρ eines Stickstoffmoleküls $= 34 \,.\, 10^{-9}$ cm
„ „ ρ „ Kohlensäure „ $= 16 \,.\, 10^{-9}$ „
„ „ ρ „ Wasserstoff „ $= 41 \,.\, 10^{-9}$ „ .

(1) Arch. ph. nat. [3] 2, 377 bis 407; Monit. scientif. [3] 9, 1291. — (2) Phil. Mag. [5] 6, 74. — (3) JB. f. 1870, 72; f. 1878, 9. — (4) Ann. Phys. Beibl. 1879, 57 bis 59 aus R. Rühlmann's Handb. der mechan. Wärmetheorie 2, Lief. 1, 1878.

Ferner fand Er, dafs bei 0° und 760 mm Druck ungefähr 100 Trillionen Gasmoleküle in 1 ccm enthalten seien und die Moleküle selbst ungefähr $^1/_{8000}$ des vom Gase erfüllten Raumes einnehmen. Das absolute *Gewicht eines Wasserstoffmoleküls* ergab sich zu $15 . 10^{-28}$ g und das specifische Gewicht desselben zu 360.

W. A. Norton (1) sucht darzuthun, dafs die letzten *Moleküle* der Körper bei gleichbleibender Temperatur und gleichbleibender chemischen Constitution unter verschiedenen mechanischen und physikalischen Einflüssen in ihren wirkenden Kräften *veränderlich* sind. Derselbe (2) betrachtet ferner die Kraft der *Wirkung* der letzten Moleküle auf einander.

G. Schmidt (3) leitet das *Verhältnifs* v *von Molekulargewicht und Dichte in Gasform* folgendermafsen ab : Bestehen 100 Vol. Luft aus x Vol. Sauerstoff und (100—x) Vol. Stickstoff, ist das Gewicht eines Volums oder das specifische Gewicht der beiden Gase resp. s_1 und s_2, wenn das Gewicht eines Volumens der Luft gleich Eins gesetzt wird, so ist : $xs_1 + (100-x) s_2 = 100$. Sind die Molekulargewichte des Sauerstoffs und Stickstoffs resp. $m_1 = 32$ und $m_2 = 28$, so ist $s_1 = \frac{32}{v}$, $s_2 = \frac{28}{v}$, also $32 x + (100-x) 28 = 100 v$; $v = 28 + 0{,}04 x$. Nach Regnault und Reiset ist $x = 20{,}96$, woraus folgt $v = 28{,}8384$.

Alex. Naumann (4) hat unterdefs auf die Unrichtigkeit vorstehender Zahl aufmerksam gemacht. Es setzt nämlich G. Schmidt das Molekül des Sauerstoffs $O_2 = 32$ und dasjenige des Stickstoffs $N_2 = 28$. Nun ist aber nach den Untersuchungen von J. S. Stas (5) das auf Sauerstoff $O_2 = 32$ bezogene Molekulargewicht des Stickstoffs $N_2 = 28{,}088$. Setzt man dieses richtige Molekulargewicht in die obige Gleichung ein, so erhält man $v = 28{,}91$, und zwar bezogen auf $O_2 = 32$,

(1) Sill. Am. J. [3] **17**, 183 bis 196. — (2) Sill. Am. J. [3] **17**, 346 bis 358 u. 433 bis 447. — (3) Ann. Phys. [2] **6**, 612 bis 615. — (4) Ber. 1880, 468. — (5) JB. f. 1865, 16 und f. 1867, 15 ff.

und nicht zugleich, wie Schmidt wähnt, auch auf Wasserstoff $H_2 = 2$. Denn es ist ebenfalls nach Stas das Molekül des Wasserstoffs $H_2 = 2,005$, wenn man mit Schmidt Sauerstoff $O_2 = 32$ setzt, wie überhaupt die gewöhnlich gebrauchten Atomgewichtszahlen sich auf das Atomgewicht des Sauerstoffs O = 16, also auf dasjenige des Wasserstoffs H = 1,0025 beziehen. Diese mit richtigen relativen Werthen der Molekulargewichte des Stickstoffs und des Sauerstoffs aus der Zusammensetzung der Luft abgeleitete Zahl v = 28,91 kommt nahe überein mit der aus dem von Regnault zu 1,10563 bestimmten specifischen Gewicht des Sauerstoffs abgeleiteten $v = \frac{32}{1,10563} = 28,943$ (1). Will man die Molekulargewichte auf Wasserstoff $H_2 = 2$ statt 2,005, also auf Sauerstoff $O_2 = 31,92$ beziehen, so ergiebt sich aus der Zusammensetzung der Luft v = 28,84 und aus der Dichte des Sauerstoffs v = 28,870. Folgerichtiger Weise wird man aber dann auch überall die auf H = 1 und nicht = 1,0025, also die auf O = 15,96 und nicht = 16 bezogenen Atomgewichte anwenden. Somit hat man für das Verhältnifs v der Molekulargewichte und Dichten in Gasform, wenn für die Berechnung des specifischen Gewichts das Gewicht von 1 ccm Luft bei 0° und 760 mm Druck = 0,001293187 g (2) und deren Dichte = 1 genommen wird, die nachstehenden, in der letzten Columne rechts verzeichneten Zahlen unter Zugrundelegung der in je derselben Horizontalreihe links voraufgehenden Werthe :

Wasserstoff		Sauerstoff			Stickstoff		Luft	$v = \frac{\text{Molekül}}{\text{Dichte}}$
Atom	Molekül	Atom	Molekül	Spec. Gew.	Atom	Molekül	Sauerstoffgehalt	
1,0025	2,005	16,00	32,00	1,10563	—	—	—	28,943
1,0025	2,005	16,00	32,00	—	14,044	28,088	20,96 Vol.-Proc.	28,91
1,0000	2,000	15,96	31,92	1,10563	—	—	—	28,870
1,0000	2,000	15,96	31,92	—	14,009	28,018	20,96 Vol.-Proc.	28,84

(1) Bezüglich der näheren Begründung der Ableitung siehe z. B. Alex. Naumann, allgem. u. physikal. Chem. S. 29 ff. oder Grundlehren d. Chemie S. 12 ff. — (2) Regnault, Mémoires de l'Académie 1847, **21**, 157.

Dabei ist immerhin zu bedenken, dafs die Zusammensetzung der Luft und somit auch das Gewicht ihrer Volumeinheit nicht absolut unveränderlich ist. Der Sauerstoffgehalt schwankt nicht nur mit dem Bezugsort der Luft, sondern auch an demselben Orte sind vorwiegend von der Windrichtung abhängige Unterschiede von bis zu 0,5 Proc. beobachtet worden (1). Schon Regnault (2) hatte es für wünschenswerth erklärt, ein einfaches, leicht rein darzustellendes Gas, z. B. den Sauerstoff, als Ausgangspunkt für die Vergleichung der Gasdichten zu wählen.

Nach L. Henry (3) sind die *chemischen Moleküle* die wahren chemischen Individuen. Die gegenwärtig gebräuchlichen Molekularformeln beziehen sich auf den Gaszustand, insofern denselben die Dampfdichtebestimmungen zu Grund liegen. Es liegt aber ein Bedürfnifs vor, aufser für den vollkommenen Gaszustand auch für andere physikalische Zustände die chemischen Moleküle zu erkennen. Zu ihrer Ermittelung sind zu berücksichtigen : die Entstehungsweisen; die Gesammtheit der Eigenschaften, der physikalischen, der mechanischen und der chemischen; die Reactionen, Zersetzungsproducte u. s. w. In dieser Hinsicht betrachtet Henry zunächst die *Metalloxyde*. Deren befremdliches physikalisches Verhalten, insbesondere die geringere Flüchtigkeit gegenüber den Chloriden, findet Er begründet in der Zweiwerthigkeit des Sauerstoffs, gegenüber der Einwerthigkeit des Chlors, in Folge welcher die Oxyde bezüglich der Molekularverhältnisse mit den Chloriden nicht vergleichbar sind, sondern die Erscheinung der Polymerisation bieten, wie diese für organische Sauerstoffverbindungen vielfach bekannt ist, z. B. bei den Aldehyden, bei den Doppeloxyden des Aethylens und des Aethylidens. Hiernach betrachtet Henry des Näheren die Polymerisation der Oxyde, die verschiedenen Darstellungsweisen derselben, ihre Dichte, den Polymerisationscoëfficienten, den Vor-

(1) Ph. v. Jolly, Ann. Phys. 1879, [2] 6, 520 bis 544. — (2) Mémoires de l'Académie 1847, 21, 138. — (3) Études de chimie moléculaire par M. Louis Henry; première partie : oxydes métalliques; Bruxelles 1879, p. 1 bis 64.

gang der Polymerisation, die Bildungswärme, die Einwirkung der Wärme.

H. Kopp (1) befürwortet in einer Mittheilung über *Atomgewichtsfeststellungen* und die Verwerthung des *Isomorphismus* für dieselben als Merkmal für isomorph zu nennende Substanzen: Befähigung zur Bildung gemischter Krystalle oder zum Ueberwachsen. Versteht man unter isomorphen Verbindungen nur solche, deren Substanzen in der Art mit gleichen Krystallbildungsvermögen ausgestattet sind, dafs sie in gleicher Weise, eine an Stelle einer anderen mit gleichem Erfolge, zu der Bildung eines Krystalles beitragen können, so kennt Kopp Nichts, was dafür spricht, dafs die in isomorphe Verbindungen eingehenden verschiedenen Elemente sich nach einem anderen Verhältnifs als dem ihrer Atomgewichte ersetzen. Es sei also wohl der Isomorphismus, in der hier demselben gegebenen Beschränkung, in der That als ein verlässiges Hülfsmittel zu betrachten und zu benutzen, um die Verhältnisse zwischen den Atomgewichten von Elementen abzuleiten. Kopp stützt diese Folgerung durch die Resultate einiger Krystallisationsversuche. So ist z. B. der auf Grund gewisser Beziehungen in den angenommenen Axenverhältnissen behauptete Isomorphismus des Cadmiumsulfats mit den unter einander isomorphen Sulfaten und Selenaten des Didyms und des Yttriums nicht als obwaltend anzuerkennen. Denn *Didymsulfat* und *Cadmiumsulfat* sind nicht fähig, isomorph gemischte Krystalle zu bilden oder sich isomorph zu überwachsen. Bei wiederholten Versuchen schieden sich aus der gemischten Lösung beider Salze die farblosen Cadmiumsulfat- und die rosenrothen Didymsulfat-Krystalle gesondert aus; in einer in langsamer Ausscheidung des Gelösten begriffenen Lösung von Cadmiumsulfat überwuchs dieses nicht einen eingelegten Didymsulfatkrystall, sondern das erste Salz krystallisirte neben und auf dem letzteren Krystall wie neben und auf einem ganz indifferenten Körper. Andererseits erweist die Befähigung

(1) Ber. 1879, 868 bis 924.

von Verbindungen übereinander zu krystallisiren, wirkliche Isomorphie für dieselben; so z. B. für regulär krystallisirende wie SnK_2Cl_6 und PbK_2Cl_6, oder für solche von so ungleichem chemischem Verhalten wie *Natriumsulfat* und *Kalkspath*. Wo eine Substanz, die mit einer anderen gemischte Krystalle bilden kann, für sich in wesentlich anderer Form krystallisirt als die der gemischten Krystalle und die der für sich krystallisirten anderen Substanz ist, da ist Dimorphismus der ersteren Substanz angezeigt. Wenn z. B. das für sich rhombisch krystallisirende *salpetersaure Silber* mit *salpetersaurem Natron* rhomboëdrische, in der Form mit der des reinen salpetersauren Natrons übereinstimmende, innerhalb ziemlich weiter Grenzen nach stetig veränderlichem Verhältnifs gemischte Krystalle bilden kann, so zeigt diefs für das salpetersaure Silber Dimorphismus an, wenn auch die Umstände noch nicht erkannt sind, unter welchen dasselbe für sich rhomboëdrisch krystallisirt. Kopp berührt auch die Frage, ob Verbindungen, deren ähnlich gestaltete Krystalle verschiedenen Systemen angehören, als isomorphe zu betrachten seien, wenn sich Ueberwachsung zeigt, wie eine solche zwischen *Orthoklas* und *Albit* schon lange beschrieben ist. Ohne über die Erklärungsversuche dieses Falles zu entscheiden, erschien für einen anderen, nämlich für das quadratisch krystallisirte *chlorsaure Silber* und das regulär krystallisirte *chlorsaure Natron* der Isomorphismus sehr fraglich, da bei wiederholten Versuchen das chlorsaure Natron auf einem Krystall von chlorsaurem Silber sich nur ganz unregelmäfsig absetzte.

W. L. Wills (1) fand das *Atomgewicht des Telluriums* aus der Synthese des Telluriumdioxyds TeO_2 durch Oxydation des Tellurs mit Salpetersäure zu 127,80, durch Oxydation mit Königswasser zu 127,91; aus der Analyse des Kaliumtelluriumbromids K_2TeBr_6, in welchem das Brom als Bromsilber bestimmt wurde, zu 126,83. Hiernach liegt das Atomgewicht des Tellurs nicht zwischen denjenigen des Antimons und Jods, wie diefs

(1) Chem. Soc. J. **35**, 704 bis 718.

Mendelejeff (1) für Seine Classification angenommen hat, sondern ist gröfser als beide.

Nach F. **Kefsler** (2) sind die Untersuchungen von R. **Schneider** (3) und von J. P. **Cooke** (4) über das *Atomgewicht des Antimons* mit zu bedeutenden Fehlern behaftet, als dafs man aus ihnen mit Sicherheit die Gröfse des Atomgewichts berechnen könne. Dagegen haben sich in den Arbeiten von **Dexter** (5) (Sb = 122,03), von **Dumas** (6) (Sb = 121,95) und von **Ihm** (7) selbst (Sb = 121,99) wesentliche Fehler nicht nachweisen lassen. Das Atomgewicht des Antimons könne also für O = 16 zu Sb = 122,3 oder für H = 1, O = 15,96 zu Sb = 122 wie bisher unbedenklich angenommen werden. — J. P. **Cooke** (8) bemerkt hierauf, dafs sich die Schlüsse von **Kefsler** gegen die Richtigkeit Seiner (4) Resultate auf unberechtigte Annahmen stützen und dafs Er mit der damals in Aussicht gestellten Fortsetzung der Versuche in der Richtung der Haloïdverbindungen beschäftigt sei.

Th. **Carnelley** (9) erörtert den Einflufs des *Atomgewichts* auf die *physikalischen Eigenschaften* der Elemente und ihrer Verbindungen. Unter anderen gelangt Er zu folgenden Schlüssen: Die *Schmelzpunkte*, *Siedepunkte* und *Bildungswärmen* der normalen Halogenverbindungen der Elemente sind eine periodische Function des Atomgewichts der zusammensetzenden Elemente. Der Einflufs des Halogens wächst mit der Zahl seiner Atome in der Verbindung. Der Einflufs irgend eines Elements auf den Schmelz- oder Siedepunkt wächst mit seinem eigenen Atomgewicht und nimmt ab mit dem Atomgewicht der anderen Elemente. Der Schmelz- oder Siedepunkt oder die Bildungswärme eines Bromids liegt immer näher demjenigen oder derjenigen des entsprechenden Chlorids als Jodids,

(1) JB. f. 1871, 6; siehe auch diesen JB. S. 19. — (2) „Ist das Atomgewicht des Antimons Sb = 120 oder = 122?“ Bochum 1879, S. 1 bis 25; kurze Notiz Ber. 1879, 1044 bis 1047. — (3) JB. f. 1878, 9. — (4) JB. f. 1878, 8. — (5) JB. f. 1857, 209. — (6) JB. f. 1858, 13. — (7) JB. f. 1861, 892. — (8) Ber. 1879, 2123. — (9) Phil. Mag. [5] **8**, 305 bis 324; 368 bis 381; 461 bis 476; theilweise Chem. News **39**, 281.

wie auch das Atomgewicht des Broms näher demjenigen des Chlors als des Jods liegt. Die Schmelz- und Siedepunkte der Halogenverbindungen der Elemente der ersten und zweiten Gruppe der Mendelejeff'schen (1) Zusammenstellung sind weit entfernt von denjenigen der anderen Gruppen, indem sie beträchtlich höher liegen. Soweit die vorliegenden Thatsachen ein Urtheil gestatten folgen die Verbindungen der Elemente mit einatomigen organischen Radicalen den nämlichen Gesetzen wie diejenigen der Halogenverbindungen. Die erwähnten Beziehungen gewähren unter Umständen einen Rückschluſs auf die Gröſse des Atomgewichts. So wird für das *Beryllium* (2) das *Atomgewicht* 9,2 bestätigt durch das Verhältniſs der Schmelzpunkte des Chlorids und des Bromids. — Th. Carnelley (3) hat ferner darauf aufmerksam gemacht, daſs diejenigen Elemente, welche den geraden Reihen in Mendelejeff's Classificirung angehören, immer *paramagnetisch* (+) sind, während die in den ungeraden Reihen sich findenden stets *diamagnetisch* (—) sind, wie aus der nachstehenden Tabelle ersichtlich ist, in welcher ferner die Elemente von in freiem Zustande unbekannten magnetischen Eigenschaften mit einem Fragezeichen (?) versehen sind :

(1) JB. f. 1871, 6. — (2) Vgl. JB. f. 1878, 70 u. 71. — (3) Ber. 1879, 1958; Chem. News **40**, 183.

Reihe	Gruppe I	Gruppe II	Gruppe III	Gruppe IV	Gruppe V	Gruppe VI	Gruppe VII	Gruppe VIII
1	— H = 1	—	—	—	—	—	—	—
2	? Li = 7	? Be = 9,2	? B = 11	+ C = 12	+ N = 14	+ O = 16	? F = 19	—
3	— Na = 23	? Mg = 24	? Al = 27,4	— Si = 28	— P = 31	— S = 32	— Cl = 35,5	—
4	+ K = 39,1	? Ca = 4	—	+ Ti = 48	? V = 51,3	+ Cr = 52,3	+ Mn = 55	+ Fe = 56; + Co = 59; + Ni = 59
5	— Cu = 63,5	— Zn = 65,2	? Ga = 69	.• —	— As = 75	— Se = 79	— Br = 80	—
6	? Rb = 85,5	? Sr = 87,5	? Yt = 89	? Zr = 90	? Nb = 94	? Mo = 96	—	? Ru = 104; + Rh = 104; + Pd = 106
7	— Ag = 108	— Cd = 112	? In = 113	— Sn = 118	— Sb = 122	? Te = 128	— J = 127	—
8	? Cs = 133	? Ba = 137	? Di = 138	+ Ce = 148	—	—	—	—
9	—	? Ng = 145	—	—	—	—	—	—
10	—	—	? Er = 178	? La = 180	? Ta = 182	? W = 184	—	+ Ir = 192,7; + Os = 195; + Pt = 197,5
11	— Au = 197,5	— Hg = 200	— Tl = 204	— Pb = 107	— Bi = 210	—	—	—
12	—	—	—	? Th = 231	—	U = 240	—	—

J. V. Janovsky (1) bezeichnet in einem Aufsatz über einige chemische Constanten als *Valenz* den Quotienten des Atomgewichts durch das Aequivalentgewicht und als Valenz der Kohlenstoffverbindungen die Summe der Valenzen der einzelnen integrirenden Elemente mehr einer Constanten. Derselbe sucht das *Aequivalent* auf absolutes Maſs zurückzuführen und bezeichnet jene Elementmengen als gleichwerthig, die beim Ein- oder Austritt aus einer als Einheit angenommenen Verbindung eine gleiche Arbeit leisten beziehungsweise absorbiren. Eine Variabilität des Aequivalents scheint Ihm nach den Grundlehren der heutigen Physik unzulässig.

A. Rau (2) versucht zum Schluſs einer historisch-kritischen Studie über die Lehre von der *chemischen* Valenz und ihr Verhältniſs zur *elektrochemischen Theorie* die Entwicklung der Grundzüge einer modificirten elektrochemischen Radicaltheorie, welche vielleicht einer allgemeineren Durchführung fähig sei. Die entwickelten Ideen scheinen Ihm aus dem Grunde einen hohen Grad von Wahrscheinlichkeit zu besitzen, weil Er sie als nothwendige Consequenz derer von Berzelius, Kolbe, Frankland und Blomstrand ansehen möchte.

Fr. Mohr (3) hat einen Aufsatz über die Natur der *Cohäsion und ihre chemische Bedeutung* veröffentlicht.

O. Richter (4) fährt fort in der Entwicklung Seiner (5) *Typen-Kern-Theorie*.

A. Naquet (6) hat kritische Bemerkungen zu den Abhandlungen Brodie's (7) über „The Calculus of Chemical Operations" gegeben.

K. Kraut (8) hat für den deutschen Apothekerverein einen Vortrag gehalten über den richtigen und zweckmäſsigen Gebrauch

(1) Wien. Acad. Ber. (2. Abth.) **76**, 1004 bis 1012; vgl. JB. f. 1876, 6. — (2) J. pr. Chem. [2] **20**, 209 bis 242. — (3) Ann. Chem. **196**, 183 bis 218; im Ausz. Chem. News **40**, 18. — (4) Chem. News **39**, 37, 47, 59; **40**, 52. — (5) JB. f. 1871, 12; f. 1872, 14; f. 1873, 12; f. 1875, 258; f. 1876, 322. — (6) Monit. scientif. [3] **9**, 384, 393; Phil. Mag. [5] **7**, 418. — (7) JB. f. 1876, 9. — (8) Arch. Pharm. [3] **15**, 385 bis 396.

chemischer Formeln, welcher mit der Aufforderung schliefst, das Althergebrachte, so weit es gut und zweckmäfsig ist, zu bewahren in Ausdruck und Schreibweise und der Mode nicht weiter zu huldigen, als diese Mode eine berechtigte ist.

Müller-Erzbach (1) kommt durch *Raumvergleichung* von dem festen oder flüssigen Zustande angehörenden sich zersetzenden Stoffen und Zersetzungsproducten zu den Schlüssen, dafs die Möglichkeit der Contraction als die Ursache der chemischen Bewegung überhaupt anzusehen und die *chemische Anziehung* nichts anders sei als allgemeine Massenanziehung (2).

J. J. Hood (3) hat in Fortsetzung Seiner (4) Untersuchungen über die *Gesetze der chemischen Vorgänge* auch den Einflufs der vorhandenen Menge freier Schwefelsäure oder Salzsäure auf die Umsetzung zwischen schwefelsaurem Eisenoxydul und chlorsaurem Kali berücksichtigt.

M. M. P. Muir (5) legt einem Aufsatz über *chemische Affinität* Untersuchungen von Berthelot und von Ostwald (6) und mathematische Entwicklungen von Guldberg und Waage (7) zu Grunde.

M. M. P. Muir (8) untersucht den Einflufs der Zeit, der Masse, der Concentration, der Beschaffenheit des Gefäfses u. s. w. auf *chemische Umsetzungen*. Er legte zu Grunde die Reaction $BiCl_3 + x H_2O = BiOCl + 2 HCl + x H_2O$ und stellte in Tabellen und Curven die Abhängigkeit des Verlaufs von der Masse, der Zeit, der Mischungsweise dar. Die Endzustände waren stets bedingt durch das Verhältnifs der Anzahl Moleküle von Säure und Wasser. Dagegen waren die Zwischenzustände stark abhängig von der absoluten Zahl der Moleküle von Säure

(1) Programm der Hauptschule zu Bremen, 1879. „Von der Uebereinstimmung der chemischen Verwandtschaft mit allgemeiner Massenanziehung“. — (2) Erwähnungen der Müller'schen Betrachtungen finden sich im JB. f. 1870, 18; f. 1873, 18; f. 1875, 18. — (3) Phil. Mag. [5] **8**, 121 bis 129. — (4) JB. f. 1878, 16. — (5) Phil. Mag. [5] **8**, 181 bis 203. — (6) JB. f. 1876, 23; f. 1877, 28. — (7) Dieser JB. S. 22. — (8) Chem. Soc. J. **35**, 311 bis 336.

und Wasser. Aehnliche Beziehungen zeigten sich bei der Prüfung der Reaction : $MCl_2 + M'_2CO_3 = 2 M'Cl + MCO_3$, worüber Muir (1) auch schon früher Mittheilungen gegeben hat.

C. M. Guldberg und P. Waage (2) erinnern in einer Abhandlung über die *chemische Affinität* zunächst daran, dafs Sie (3) schon 1867 das Gesetz der chemischen Massenwirkung abgeleitet haben, welches Sie folgendermafsen aussprechen : Wenn zwei Stoffe A und B sich in zwei neue Stoffe A' und B' umsetzen, so wird die chemische Kraft, mit welcher A und B gegenseitig auf einander einwirken, gemessen durch die in der Zeiteinheit gebildete Menge der neuen Stoffe A' und B'. Die Menge, mit welcher ein bestimmter Stoff in der Volumeinheit des Körpers auftritt, in welchem der chemische Procefs vorgeht, wurde die active Masse des Stoffes genannt, unter welcher eigentlich nur die Menge des Stoffes innerhalb der Actionssphäre zu verstehen ist, aber unter sonst gleichen Umständen kann die Actionssphäre durch die Volumeinheit repräsentirt werden. Die chemische Kraft, mit welcher zwei Stoffe A und B auf einander einwirken, ist gleich dem Producte ihrer activen Massen multiplicirt mit den Affinitätscoëfficienten. Unter den Affinitätscoëfficienten wird ein Coëfficient verstanden, der von der chemischen Natur der beiden Stoffe und von der Temperatur abhängt. Werden die activen Massen von A und B mit p und q bezeichnet und bedeutet k den Affinitätscoëfficienten, so wird die zwischen A und B wirkende chemische Kraft durch k p q ausgedrückt; dieser Ausdruck stellt demgemäfs die Mengen von A und B dar, welche in der Zeiteinheit in A' und B' umgesetzt werden. Bei entsprechender Bezeichnung drückt k' p' q' die zwischen A' und B' bei der umgekehrten Umsetzung in A und B wirksame Kraft aus, repräsentirt also die Mengen A' und B', welche in der Zeiteinheit in A und B umgesetzt werden. Die Bedingung des Gleichgewichts wird ausgesprochen durch die Gleichung

(1) JB. f. 1876, 27. — (2) J. pr. Chem. [2] 19, 69 bis 114. — (3) In einer als Universitätsprogramm erschienenen Abhandlung : „Études sur les affinités chimiques“.

k p q = k' p' q'. Hierbei sind die secundären Kräfte, deren Wirkung auf die fremden Kräfte zurückzuführen ist, aufser Betracht gelassen. Guldberg und Waage hatten in ihrer ersten Arbeit das Gesetz der Massenwirkung bewahrheitet an der Wirkung kohlensaurer Alkalien auf schwefelsauren Baryt und schwefelsaurer Alkalien auf kohlensauren Baryt und an der von Berthelot und Saint Giles (1) untersuchten Aetherbildung. Dasselbe fand seither weitere Bestätigung durch die thermochemischen Untersuchungen von J. Thomsen (2) über die Affinitätsverhältnisse zwischen Säuren und Basen in wässeriger Auflösung und durch die volumchemischen über den gleichen Gegenstand von Ostwald (3). Letzterer hat gleichzeitig aus Seinen Versuchen eine Eigenschaft des Affinitätscoëfficienten abgeleitet, welche durch folgenden Satz ausgesprochen werden kann: Der Affinitätscoëfficient ist das Product zweier Coëfficienten, von denen der eine dem Stoffe A und der andere dem Stoffe B angehört. Die Horstmann'sche (4) Theorie über die Verbrennung von Mischungen aus Kohlenoxyd und Wasserstoff sei nichts anderes als das Gesetz der Massenwirkung; ferner stimme die Formel, nach welcher van't Hoff (5) die Aetherbildung berechnet hat, vollständig mit obiger Gleichung überein. Da in solcher Art das Gesetz über die Massenwirkungen für unauflösliche, auflösliche und gasförmige Stoffe zu gelten schien, so betrachten Guldberg und Waage dasselbe als ein allgemeines, welches bei allen chemischen Processen Geltung hat, und versuchen theils die physikalische Bedeutung dieses Gesetzes noch weiter zu entwickeln, theils seine Anwendbarkeit auf eine Reihe verschiedenartiger chemischer Vorgänge nachzuweisen. Dieselben nehmen dabei auch auf die Bewegungen der Atome und Moleküle Rücksicht, wie diefs seither schon von anderen Seiten bezüglich der Dissociationserscheinungen geschehen ist. Sie betrachten nach einander des Näheren Systeme aus 4 auf-

(1) JB. f. 1861, 591; f. 1862, 386. — (2) JB. f. 1869, 106 ff. — (3) JB. f. 1876, 23; f. 1877, 28; f. 1878, 27. — (4) JB. f. 1877, 22. — (5) Ber. 1877, 669.

löslichen Stoffen, aus 2 auflöslichen und 2 unauflöslichen Stoffen, aus 3 auflöslichen und 1 unauflöslichen Stoff, aus einer willkürlichen Anzahl auflöslicher Stoffe, aus 2 unauflöslichen und einer willkürlichen Anzahl auflöslicher Stoffe, aus auflöslichen und gasförmigen absorbirten Stoffen, aus durch Dissociation eines festen Stoffes entstandenen gasförmigen Stoffen, aus ausschliefslich gasförmigen Stoffen.

W. Ostwald (1) beginnt mit der Mittheilung von *chemischen Affinitätsbestimmungen.* Die physikalischen Methoden (2) sind principiell die zuverlässigsten, weil sie die Quantitätsmessungen ohne chemische Eingriffe gestatten, und von sehr allgemeiner Anwendbarkeit. Insbesondere sind sie in dem theoretisch einfachsten Falle am Platze, wo es sich um Reactionen zwischen Flüssigkeiten ohne Auftreten fester Körper handelt. Dagegen haben diese Methoden den Nachtheil, dafs sie die gesuchten Werthe meist erst als Differenzen oder gar als Differenzen von Differenzen der Versuchszahlen ergeben und so die Versuchsfehler in bedenklich verstärktem Mafse auf das Endresultat häufen. Die chemischen Methoden benutzen die Hülfsmittel der chemischen Analyse, die in letzter Linie, wenigstens bei der Gewichtsanalyse, auf eine mechanische Trennung des Festen vom Flüssigen durch Filtriren, Decantiren u. s. w. hinausläuft. Es wird also bei diesen Arten des Verfahrens wenigstens einer der in Wechselwirkung tretenden Stoffe fest sein müssen. Wenn hierbei die chemischen Einwirkungen nur an den Stellen unmittelbarer Berührung zwischen fester und flüssiger Substanz vor sich gehen können, so ist doch das chemische Gleichgewicht von der Menge des festen Körpers unabhängig, wenn dieser nur im Ueberschufs vorhanden ist, wie auch Guldberg und Waage (3) durch directe Versuche schon gezeigt haben. Ostwald setzt in der Formel der letzteren $k = \frac{1}{k'}$. Hierdurch

(1) J. pr. Chem. [2] 19, 468 bis 484. — (2) Vgl. z. B. J. Thomsen, JB. f. 1869, 106 ff.; Ostwald, JB. f. 1876, 24; f. 1877, 28; f. 1878, 27. — (3) In der in diesem JB. S. 22 besprochenen Abhandlung.

wird der Affinitätscoëfficient gleich dem Theilungsverhältnifs der auf einander wirkenden Stoffe, wenn diese in äquivalenten Mengen vorhanden sind. Dabei ist die wirksame Masse des in einer Flüssigkeit suspendirten festen Körpers als constant zu betrachten, da er in einer von seiner Menge unabhängigen Weise wirkt. Ostwald hat vorbereitende Versuche über die Zersetzung des Schwefelzinks durch Säuren mitgetheilt, um die Methode zu kennzeichnen, aus welcher nachstehende Beispiele herausgegriffen wurden. Das analytische Verfahren bestand darin, dafs von der nach Eintritt des chemischen Gleichgewichts erhaltenen und der durch Zersetzung des Schwefelzinks entstandenen Schwefelwasserstoff enthaltenden Versuchsflüssigkeit gewöhnlich 10 ccm in eine sehr verdünnte, $^1/_{100}$ normale Jodauflösung ausfliefsen gelassen und das überschüssige Jod mit äquivalentem unterschwefligsaurem Natron zurückgemessen wurden. Zur Bezeichnung der Verdünnung der Säure ist die Zahl der Liter, die das in Grammen ausgedrückte Molekulargewicht enthalten, in Klammern der Formel des Stoffes beigesetzt. Die Procente an freiem Schwefelwasserstoff sind auf je ein Aequivalent bezogen:

Salzsäure		Schwefelsäure		Schwefelsäure : Salzsäure	
Verdünnung	Proc. H_2S	Verdünnung	Proc. H_2S	Verdünnung	
HCl (1)	4,11	H_2SO_4 (2)	2,38	1 l	0,574
HCl (2)	3,80	H_2SO_4 (4)	2,37	2 „	0,621
HCl (4)	3,45	H_2SO_4 (8)	2,40	4 „	0,693
HCl (8)	3,17	H_2SO_4 (16)	2,41	8 „	0,758.

Für die in der letzten Columne aufgeführte relative Affinität der beiden Säuren gegen Zink hatten Ostwald's (1) volumchemische Versuche, die einer Verdünnung von etwa 3 l entsprechen, $\frac{1}{1,53} = 0,65$ ergeben. Thomsen fand auf thermochemischem Weg bei einer Verdünnung, von etwa 4 l $\frac{0,43}{0,57} = 0,755$.

(1) J. pr. Chem. [2] 16, 417.

Nach dem angedeuteten Verfahren will Ostwald einzelne Probleme der Affinitätslehre ausführlich bearbeiten.

A. Horstmann (1) hat Seine (2) Untersuchung über die *relative Verwandtschaft des Sauerstoffs zu Wasserstoff und Kohlenoxyd* durch Beobachtungen über die Wirkung eines *Kohlensäurezusatzes* zu den verbrennenden Gasgemischen fortgesetzt und die Resultate auszüglich mitgetheilt. Wenn Kohlensäure in wechselnder Menge zu Gemischen von Wasserstoff und Kohlenoxyd mit unzureichendem Sauerstoff hinzugesetzt wird, so verbrennt stets weniger Kohlenoxyd und entsprechend mehr Wasserstoff als bei Parallelversuchen ohne Kohlensäurezusatz. Unter gewissen Verhältnissen verbrennt dann gar kein Kohlenoxyd oder wird sogar ein Theil der zugesetzten Kohlensäure reducirt zu Kohlenoxyd. Letzteres geschieht stets mit Gemischen ohne Kohlenoxyd, die also neben Kohlensäure nur Wasserstoff mit unzureichendem Sauerstoff enthalten. Das chemische Gleichgewicht wird herbeigeführt durch die beiden reciproken Umsetzungen zwischen Kohlensäure und Wasserstoff einerseits, Wasserdampf und Kohlenoxyd andererseits, welche sich bei den hohen durch die Verbrennung erzeugten Temperaturen vollziehen können. Auch bei den Versuchen mit Kohlensäurezusatz ist das chemische Gleichgewicht erreicht, wenn das Verhältniſs des Wasserdampfs zur Kohlensäure gleich ist dem Verhältniſs des Wasserstoffs zum Kohlenoxyd, letzteres multiplicirt mit dem Affinitätscoëfficienten, welcher wahrscheinlich allein von der Temperatur abhängig ist. Horstmann führt die Gründe, welche auf diese alleinige Abhängigkeit des Affinitätscoëfficienten von der Verbrennungstemperatur hinweisen, etwas näher aus. Die Zahlenwerthe des Affinitätscoëfficienten, welche sich bei den früheren Versuchen zwischen 4 und 7 etwa bewegten, können nach den neuen Versuchen für niedrige Temperaturen noch beträchtlich kleiner werden, für die niedrigsten sogar kleiner als 1, was dann bedeutet, daſs, umgekehrt wie bei hohen Tempe-

(1) Ber. 1879, 64. — (2) JB. f. 1877, 22.

raturen, die Affinität des Sauerstoffs zu Kohlenoxyd gröfser ist als zu Wasserstoff.

Nach Versuchen von W. Hempel (1) verbrennt aus Gemischen von Wasserstoff, Sumpfgas und Luft, auch wenn der Sauerstoff im Ueberschufs vorhanden ist, bei gewöhnlicher Temperatur und bei äufseren Temperaturen von 100° beim Ueberleiten über Palladium nur der Wasserstoff; das Sumpfgas bleibt vollständig unangegriffen, wenn man das Palladium bei der Reaction sich nicht zu sehr erwärmen läfst (2).

C. R. A. Wright und A. P. Luff, und Wright und E. H. Rennie (3) haben Untersuchungen über einige Punkte der *chemischen Dynamik*, welche als von Wright und Luff (4) begonnen bereits erwähnt wurden, fortgesetzt. Ihre mannigfachen Versuche erstrecken sich auf die Beziehungen zwischen der durch Wasserstoff oder Kohlenoxyd *reducirten* Menge von *Kupferoxyd* und der Zeit und Temperatur. Nachstehend ist eine aus den Versuchsreihen mit Wasserstoff abgeleitete Tabelle wiedergegeben :

Zeitdauer für eine bestimmte Desoxydation bei verschiedenen Temperaturen :

Entzogene Sauerstoffprocente (19,74 Proc. sind ursprünglich vorhanden)	Zeitdauer in Minuten: bei 160°	bei 175°	bei 184,5°	bei 210°	bei 256,5°
1	57	35	20	13	5
2	67	44	27	17	7
3	77	51	32	20	9
4	86	57	37	23	11
5	95	62	41	26	13
6	103	67	45	28	14
7	111	72	49	30	15
8	120	77	53	32	17
9	128	82	57	34	18
10	136	86	60	36	19

(1) Ber. 1879, 1006. — (2) Die Anwendung dieses Verhaltens siehe unter „analytische Chemie". — (3) Chem. Soc. J. 35, 475 bis 524. — (4) JB. f. 1877, 91.

Entzogene Sauerstoffprocente (19,74 Proc. sind ursprünglich vorhanden)	Zeitdauer in Minuten: bei 160°	bei 175°	bei 184,5°	bei 210°	bei 256,5°
11	145	90	64	38	21
12	155	95	68	40	22
13	166	100	72	42	24
14	178	106	76	45	26
15	193	112	80	48	27
16	210	118	85	52	29
17	233	125	92	57	31
18	260	133	102	62	34
19	291	142	115	67	39.

Die folgende Tabelle giebt die Dauer bis zum Beginn einer merklichen Reduction des Kupferoxyds :

Temperatur	durch Kohlenoxyd	durch Wasserstoff
bei 160°	12 Minuten	80 Minuten
„ 130°	35 „	230 „
„ 108°	6,25 Stunden	12 Stunden
„ 100°	7,5 „	28 „
„ 83°	11 „	180 „

Potilitzin (1) berichtigt, daſs die in Seiner (2) früheren Mittheilung bezüglich der *gegenseitigen Verdrängung der Haloïde* als Procente des in zugeschmolzenen Röhren bei ungefähr 400° verdrängten Chlors angeführten Zahlen in Wirklichkeit die Procente der Brommengen ausdrücken, die das Chlor in den Metallchloriden substituirt haben, und führt einige neue Versuche an. Wie die nachfolgende Zusammenstellung nach den Gruppen des natürlichen Systems der Elemente von Mendelejeff (3) lehrt, sind bei den Elementen einer jeder verticalen Reihe die Mengen des verdrängten Chlors den Atomgewichten der Elemente proportional.

(1) Ber. 1879, 2369 (Corresp.). — (2) JB. f. 1876, 11.

RCl + Br	Verdrängte Chlor-Proc.	$RCl_2 + Br_2$	Verdrängte Chlor-Proc.	$2\,RCl_3 + 3\,Br_2$	Verdrängte Chlor-Proc.	$RCl_4 + 2\,Br_2$	Verdrängte Chlor-Proc.	$R_2Cl_6 + 3\,Br_2$	Verdrängte Chlor-Proc.
LiCl	1,84	$CaCl_2$	2,5	—	—	—	—	—	—
NaCl	5,56	$SrCl_2$	5,21	—	—	—	—	—	—
KCl	9,78	$BaCl_2$	7,78	—	—	—	—	—	—
—	27,28	$HgCl_2$	12,02	—	—	$SnCl_4$	1,49	Fe_2Cl_6	0,72
—	—	$PbCl_2$	12,43	$BiCl_3$	5,38	—	—	—	—

A. Potilitzin (1) hat in Anbetracht der vorerwähnten Gesetzmäfsigkeit auch die Einwirkung des *Selens auf Metallsulfide* untersucht. Bei der Einwirkung äquivalenter Mengen bei 600 bis 700° wurden aus Ag_2S 66,21, 68,80 und 68,66 Proc.; aus Cu_2S 48,01 Proc.; aus PbS 65,72 und 55,51 Proc. Schwefel verdrängt. Der Einflufs der Atomgewichtsgröfse gebe sich auch in diesen wenigen Versuchen kund.

A. Potilitzin (2) macht eine vorläufige Mittheilung über Einwirkung des *Sauerstoffs auf Haloïdsalze* und über *Verdrängung von Brom durch Chlor* aus wasserfreien Metallbromiden und ist gegenwärtig mit der Bestimmung der Mengenverhältnisse der an der Reaction betheiligten Substanzen und der Ermittelung der Reactionsbedingungen beschäftigt (3). Derselbe (4) fand unterdefs, dafs nach 36 Stunden in Natriumbromid durch überschüssiges Chlor in zugeschmolzener Röhre bei 20° 5,48 Proc. Brom und nach 120 St. durch eine äquivalente Menge Chlor 4,99 Proc. Brom substituirt wurden, dafs aus Kaliumbromid durch überschüssiges Chlor nach 40 St. 8,60 Proc., nach 48 St. 9,58 Proc., nach 34 Tagen 10,42 Proc. und durch eine äquivalente Menge Chlor nach 144 St. 8,07 Proc. Brom verdrängt wurden; dafs in Silberbromid durch überschüssiges

(1) Ber. 1879, 697 (Corresp.). — (2) Ber. 1879, 695 (Corresp.); Bull. soc. chim. [2] **31**, 490 (Corresp.). — (3) Vgl. Berthelot, JB. f. 1878, 101. — (4) Ber. 1879, 697 (Corresp.); Bull. soc. chim. [2] **32**, 619 (Corresp.).

Chlor in etwa 24 St. 75,37 Proc. Brom substituirt wurden; dafs auf wasserfreies Baryumbromid Chlor nur gegen 100° einwirkt und bei dieser Temperatur nach 3½ St. 6,45 Proc. Brom verdrängt waren.

F. W. Clarke (1) und Dessen Schüler bestimmten die nachfolgenden *specifischen Gewichte von Salzen*. Die Salze wurden in Benzol gewogen und Wasser von 4° als Einheit genommen. *Magnesiumjodat* $MgJ_2O_6, 4H_2O$; von E. P. Bishop dargestellt und bestimmt : 3,266, 3,300 bei 13,5°. *Ueberchlors. Ammoniak* NH_4ClO_4 : 1,873, 24,5°; 1,883, 1,903, 25°; 1,883, 25,5°; *Unterschwefels. Baryum* $BaS_2O_6, 4H_2O$: 3,052, 3,055, 3,058, 24,5°; A. Stephan. *Baryumbromid* $BaBr_2, 2H_2O$, gut kryst.: 3,674, 24,3°; 3,674, 24,4°; 3,689, 24,2°; *Baryumcadmiumbromid* $BaBr_2, CdBr_2, 4H_2O$: 3,665, 24°; A. Harper. *Baryumjodid* $BaJ_2, 7H_2O$: 3,672, 20,2°; 3,674, 20,4°; *Cadmiumkaliumjodid* $2KJ, CdJ_2, 2H_2O$: 3,346, 3,356, 3,365, 3,371, 21°; H. W. Leonard. *Unterphosphorigs. Kobalt* $CoP_2H_4O_4, 6H_2O$: 1,809, 1,808, 1,811, 18,5°; *Unterphosphorigs. Nickel* $NiP_2H_4O_4, 6H_2O$: 1,844, 1,856, 19°; 1,824, 19,8°; *Unterphosphorigs. Zink* $ZnP_2H_4O_4, 6H_2O$: 2,016, 19,2°; 2,014, 19,5°; 2,020, 20°, G. C. Nye. *Schwefels. Ammoniak* $(NH_4)_2SO_4$: 1,765, 20,5°; H. B. Wilson. *Dreibasisch chroms. Quecksilber* $3HgO, CrO_3$: 7,1711, 18,6°; Helena Stallo. *Oxals. Manganoxyd* MnC_2O_4 : 2,453, 20,7°; 2,422, 2,457, 21,7°; *Oxals. Kobaltoxyd* CoC_2O_4 : 2,325, 19°; 2,296, 20,5°; L. R. Ireeman. *Oxals. Nickeloxyd* NiC_2O_4 : 2,235, 18,5°; 2,218, 19°; 2,228, 19,5°. *Oxals. Cadmiumoxyd* CdC_2O_4 : 3,310, 17°; 3,320, 18°. *Oxals. Zinkoxyd* ZnC_2O_4 : 2,582, 17,5°; 2,547, 18,3°; 2,562, 24,5°; *Oxals. Zinnoxyd* SnC_2O_4 : 3,558, 18°; 3,576, 22,5°; 3,584, 23,5°; *Oxalsäure* $H_2C_2O_4, 2H_2O$: 1,653, 18,5°; *Jodoschwefels. Roseokobalt* $Co_2(NH_3)_{10}(SO_4)_2J_2, 2H_2O$: 2,139, 2,149, 20,5°; H. B. Wilson. *Ameisens. Cadmium* $CdC_2H_2O_4, 2H_2O$: 2,421, 2,428, 2,438, 20°; *Ameisens. Zink* $ZnC_2H_2O_4, 2H_2O$ 2,157, 2,158, 21,3°; *Ameisens. Cadmiumbaryum* $(BaCd)C_2H_2O_4$:

(1) Ber. 1879, 1398.

2,724, 19°; 2,742, 20,3°; H. Breen. *Zweifach-citronens. Ammoniak* $(NH_4)_2C_6H_6O_7$: 1,483, 20°; 1,479, 22°; 1,468, 1,486, 22,5°; *Dreifach-citronens. Natrium* $2(C_6H_5Na_3O_7)$, $11H_2O$: 1,857, 23,5°; 1,859, 24°; J. R. Blakemore. *Strychnin* : 1,359, 18°; *Strychninchlorplatinat* : 1,779, 13,5°; *Berberinhydrochlorat* 1,397, 19,4°; *Berberinchlorplatinat* 1,758, 19°; *Aethylaminchlorplatinat*, gut kryst. : 2,255, 19°; 2,250, 19,3°; F. W. Clarke.

H. Schröder (1) veröffentlicht weitere Untersuchungen (2) über die *Volumconstitution*, nämlich der Sulfate, Selenate und Chromate einiger Metalle der Magnesiumreihe. Derselbe (3) betrachtet die Natrium- und Lithiumstere und die Calciumstere.

H. Schröder hat in einer Reihe von Abhandlungen eine grofse Zahl von *Dichtigkeitsbestimmungen unorganischer Körper* mitgetheilt, welche in den Jahresberichten noch keine Aufnahme gefunden haben. Die Nummer vorn an dem Zeichen der Substanz giebt die unten † verzeichneten Quellen, die Zahl neben S. die Seitenzahl der betreffenden Quelle, auf welcher sich die Mittheilung findet. *Oxyde*: [1]) Ag_2O gefunden im Mittel aus 2 Versuchen s = 7,521. S. 3. [1]) Bi_2O_3 . s = 8,868. S. 3. [1]) CuH_2O_2 nach Böttger's Methode dargestellt s = 3,368. S. 3. *Sulfurete*: [1]) Das Schlippe'sche Salz = $3Na_2S$, $Sb_2S_5 + 18H_2O$; s = 1,806 S. 3. *Fluoride*: [1]) LiFl; s = 2,601 S. 3. [8]) NaFl bei 150° getrocknet s = 2,77; geglüht s = 2,74 bis 2,60 S. 3. [1]) KFl geglüht s = 2,51 bis 2,48 S. 4 und [11]) KFl getrocknet im Mittel s = 2,350 S. 2018. [1]) $CaFl_2$, gefällt und geglüht s = 3,150 S. 4. [1]) $MgFl_2$ gefällt und geglüht s = 2,472 S. 4. [1]) $BaFl_2$ gefällt und geglüht s = 4,828 S. 4. [1]) $SrFl_2$ geglüht s = 4,20 bis 4,24 S. 4. [1]) $PbFl_2$

(1) J. pr. Chem. [2] **19**, 266 bis 294. — (2) JB. f. 1876, 19; f. 1877, 40; f. 1878, 26. — (3) Ber. 1879, 119 bis 128. — † [1]) bezeichnet : „Dichtigkeitsmessungen" von H. Schröder. Heidelberg bei Fr. Bassermann 1873. — [2]) bezeichnet : Pogg. Ann. Ergänzungsbd. **6**. — [3]) bezeichnet : Jahrb. Min. 1874. — [4]) bezeichnet : Jahrb. Min. 1875. — [5]) bezeichnet : Ann. Chem. **179**. — [6]) bezeichnet : Ann. Chem. **192**. — [7]) bezeichnet : Münch. Acad. Ber. 1877. — [8]) bezeichnet : Ann. Phys. [2] **4**. — [9]) bezeichnet : Ber. 1874. — [10]) bezeichnet : Ber. 1877. — [11]) bezeichnet : Ber. 1878. — [12]) bezeichnet : Ber. 1879. — [13]) bezeichnet : J. pr. Chem. 1879, [2] **19**.

ohne Glühen s = 8,241 S. 5. [1]) K_2SiFl_6 kryst. s = 2,655 S. 5. [1]) Am_2SiFl_6 krystallisirt im Mittel s = 2,053 S. 5. [1]) Na_2SiFl_6 krystallisirt im Mittel s = 2,679 S. 5. *Chloride:* [6]) NaCl; s = 2,161 S. 297; [6]) KCl; s = 1,989 S. 298. [1]) $SrCl_2$; s = 3,054 S. 5. [11]) $BaCl_2$; s = 3,879 S. 2131. [1]) $BaCl_2 + 2H_2O$; s = 3,045 S. 6. [1]) $SrCl_2 + 6H_2O$; s = 1,954 S. 7. [1]) $CaCl_2 + 6H_2O$; im Mittel s = 1,654 S. 7. [1]) $MnCl_2$; s = 2,478 S. 6. 1) $MnCl_2 + 4H_2O$; krystallisirt im Mittel s = 1,913 S. 6. [1]) $K_2CuCl_4 + 2H_2O$; krystallisirt im Mittel s = 2,392 S. 6. [5]) $HgCl_2$; s = 5,448 S. 251. [1]) K_2SnCl_6; s = 2,687 S. 6. [1]) Am_2SnCl_6; im Mittel s = 2,387 S. 6. K_2CdCl_6; s = 2,500 S. 6. [1]) K_2PtCl_6 gefällt s = 3,344 S. 6. [1]) Am_2PtCl_6 gefällt s = 2,936 S. 6. *Bromide:* [7]) NaBr; s = 2,997 S. 301. [6]) KBr; s = 2,720 bis 2,655 S. 301. [6]) AmBr; s = 2,407 S. 301. [1]) $BaBr_2 + 2H_2O$; krystallisirt s = 3,710 S. 7. *Jodide:* [6]) KJ; s = 3,083 bis 3,077 S. 298. [1]) AmJ; s = 2,443 S. 7. [6]) AgJ gefällt s = 5,718 bis 5,650 S. 299. [1]) AsJ_3; s = 4,374 S. 7. [1]) SbJ_3; s = 4,676 S. 7. *Cyanide:* [1]) 6 KCy + Fe_2Cy_6; krystallisirt im Mittel s = 1,856 S. 8. [11]) KCyS; s = 1,891 S. 2215. [11]) AmCyS; s = 1,316 S. 2215. *Chlorate, Perchlorate* und *Jodate*: [6]) $AgClO_3$; s = 4,431 S. 304. [1]) $KClO_3$ im Mittel s = 2,325 S. 12. [1]) $SrCl_2O_6$ im Mittel s = 3,152 S. 12. [1]) $PbCl_2O_6 + H_2O$ im Mittel s = 4,037 S. 12. [1]) $Hg_2Cl_2O_7 + H_2O_4$; s = 4,998 S. 12. [1]) $KClO_4$ im Mittel s = 2,520 S. 13. [1]) PbJ_2O_6; s = 6,209 bis 6,257 S. 13. *Carbonate:* [1]) $KHCO_3$; s = 2,253 bis 2,140 S. 8. [1]) $NaHCO_3$ im Mittel s = 2,206 S. 8. [1]) Na_2CO_3 im Mittel s = 2,500 S. 8. [12]) $Na_2CO_3 + 10H_2O$; s = 1,478 S. 119. [2]) K_2CO_3 aus 2 fachsaurem geglühten s = 2,339 S. 83. [1]) $CdCO_3$ gefällt s = 4,258 S. 8. *Sulfate:* [12]) Na_2SO_4 durch Verwitterung über H_2SO_4; s = 2,624 S. 120. [11]) Am_2SO_4; s = 1,773 S. 2211. [13]) $CuSO_4 + 5H_2O$ in dichten Krystallen s = 2,263 S. 275. [13]) $ZnSO_4 + H_2O$; s = 1,954 S. 274. [13]) $MgSO_4 + 7H_2O$; s = 1,675 bis 1,680 S. 274. [13]) $CoSO_4 + 7H_2O$; s = 1,958 S. 274. [13]) $FeSO_4 + 7H_2O$; s = 1,897 S. 274. [13]) $CuSO_4 + H_2O$; s = 3,038 S. 287. [13]) $MgSO_4 + H_2O$; im Mittel s = 2,356 S. 288. [13]) $ZnSO_4 + H_2O$; s = 3,076 S. 288. $K_2ZnS_2O_8 + 6H_2O$ [1]) s = 2,249 S. 10 und [13]) s = 2,240

S. 271. [1]) $K_2CuS_2O_8 + 6H_2O$; s = 2,224 S. 10. [1]) $K_2MgS_2O_8 + 6H_2O$; s = 2,034 S. 9. [13]) $K_2NiS_2O_8 + 6H_2O$; s = 2,212 bis 2,231 S. 272. [13]) $K_2MnS_2O_8 + 4H_2O$; s = 2,313 S. 273. [13]) $Am_2MgS_2O_8 + 6H_2O$; s = 1,725 S. 271. [13]) $Am_2ZnS_2O_8 + 6H_2O$; s = 1,919 bis 1,925 S. 271. [13]) $Am_2CoS_2O_8 + 6H_2O$; s = 1,893 S. 271. [13]) $Am_2FeS_2O_8 + 6H_2O$; s = 1,886 S. 271. [13]) $Am_2NiS_2O_8 + 6H_2O$; s = 1,921 S. 272. [13]) $Am_2MnS_2O_8 + 6H_2O$; s = 1,825 S. 273. *Ohne Schmelzung entwässerte Sulfate* : [13]) $NiSO_4$; s = 3,696 bis 3,652 S. 289. [13]) $CuSO_4$; s = 3,640 S. 289. [13]) $MgSO_4$; s = 2,829 und s = 2,48 S. 290. [13]) $ZnSO_4$; s = 3,520 bis 3,580 S. 290. [13]) $CdSO_4$; s = 4,447 S. 290. $MnSO_4$; [1]) s = 2,954 S. 9. und [13]) s = 2,975 S. 290. [13]) $K_2MnS_2O_8$; s = 2,954 S. 291. [13]) $K_2ZnS_2O_8$ s = 2,703 bis 3,027 S. 291. [13]) $Am_2MgS_2O_8$; s = 2,080 bis 2,141 S. 291. [13]) $Am_2ZnS_2O_8$; s = 2,258 bis 2,288 S. 292. [13]) $Am_2CuS_2O_8$; s = 2,348 S. 292. *Geschmolzene und erstarrte Sulfate* : [9]) $K_2MgS_2O_8$; s = 2,735 bis 2,750. [9]) $K_2NiS_2O_8$; s = 3,086 S. 117. [9]) $K_2CoS_2O_8$; s = 3,103 S. 1118. [9]) $K_2MnS_2O_8$; s = 3,031 S. 1118. [13]) $K_2FeS_2O_8$; s = 3,042 S. 293. [13]) $K_2ZnS_2O_8$; s = 2,945 S. 293. *Nach dem Erstarren zerfallen* : [1]) $K_2CuS_2O_8$; s = 2,754 bis 2,789 S. 10. *Sulfovinate*: [11]) KCH_3SO_4; s = 2,057 S. 2020. [11]) $KC_2H_5SO_4$; s = 1,809 bis 1,792 S. 2020. [11]) $KC_3H_7SO_4$; s = 1,831 bis 1,794 S. 2020. [11]) $KC_4H_9SO_4 . H_2O$; s = 1,486 bis 1,472 S. 2020. [11]) $KC_5H_{11}SO_4 . H_2O$; s = 1,418 bis 1,401 S. 2020. [11]) $C_2BaH_6S_2O_8 . H_4O_2$; s = 2,258 bis 2,275 S. 2130. [11]) $C_4BaH_{10}S_2O_8 . H_4O_2$; s = 2,955 S. 2130. [11]) $C_6BaH_{14}S_2O_8 . H_4O_2$; s = 1,844 S. 2130. [11]) $C_8BaH_{18}S_2O_8 . H_4O_2$; s = 1,738 bis 1,727 S. 2130. [11]) $C_{10}BaH_{22}S_2O_8 . H_4O_2$; s = 1,641 bis 1,638 S. 2130. *Chromate* : [1]) K_2CrO_4 im Mittel s = 2,721 S. 10. [11]) $K_2Cr_2O_7$ gepulvert s = 2,702; nach Schmelzen erstarrt s = 2,751; nach dem Erstarren zerfallen s = 2,677 S. 2019. [5]) $K_2CrO_4 + 2CrO_3$; s = 2,702 bis 2,676 S. 249. [1]) Ag_2CrO_4 braune Modification s = 5,523 S. 11; grüne Modification s = 5,536 S. 11. [1]) $Ag_2Cr_2O_7$; s = 4,669 S. 11. [1]) $BaCrO_4$, gefällt im Mittel s = 4,300 S. 10. [1]) $K_2CaCr_2O_8 + 2H_2O$; im Mittel s = 2,502 S. 11. *Phosphate, Phosphite, Arsenate, Molybdate*: KH_2PO_4; im Mittel s = 2,342 S. 13.

[1]) AmH_2PO_4; s = 1,779. S. 13. [11]) $BaH_4P_2O_4$; s = 2,911 bis 2,839 S. 2130. [12]) $CaH_4P_2O_4$; s = 2,020 S. 126. [1]) KH_2AsO_4; im Mittel s = 2,851 S. 14. [1]) AmH_2AsO_4; im Mittel s = 2,307 S. 14. [11]) Am_2MoO_4 im Mittel s = 2,270 S. 2211. *Mineralsubstanzen*: [3]) *Brucit* = MgH_2O_2 von Lancaster, Texas; s = 2,358 S. 448. [4]) *Kupferglanz* = Cu_2S von Redruth; s = 5,731 S. 475. Künstlich durch Verbrennung von Cu in Schwefelgas s = 5,582 S. 476. [9]) *Antimonglanz* = Sb_2S_3 vom Andreasberg; s = 4,624 S. 898. [4]) *Antimonsilberblende* = 3 Ag_2S, Sb_2S_3 von Bräunsdorf s = 5,856; von Littfeld s = 5,864 bis 5,945 S. 480. [4]) *Zinckenit* = $PbS.Sb_2S_3$ vom Wolfsberg; s = 5,352 S. 482. [4]) *Polybasit* von Freiberg; s = 6,147 S. 484. [3]) *Malachit* = $Cu_2CH_2O_5$ von Sibirien s = 3,927 S. 711; vom Kinzigthal s = 3,923; künstlich im Mittel s = 3,695 S. 711. [3]) *Azurit* = $Cu_3C_2H_2O_8$, vom Ural s = 3,770 S. 712. *Atakamit* = $CuCl_2$ + 3 CuH_2O_2 von der Burroburrogrube in Australien s = 3,763 S. 712. [3]) *Aragonit* = $CaCO_3$ von Bilin s = 2,932 S. 806. [2]) *Cerussit* = $PbCO_3$ von Braubach, s = 6,517; von Ems = 6,510 S. 629. [3]) *Smithsonit* = $ZnCO_3$ vom Altenberg s = 4,63 S. 813. [3]) *Rothbleierz* = $PbCrO_4$ von Kapnik; s = 5,965 S. 949. [2]) *Cölestin* = $SrSO_4$ von Rocalmuto s = 3,949 S. 630. [2]) *Anglesit* = $PbSO_4$ von Müsen s = 6,329; gefällt s = 6,212 S. 630. [3]) *Pyromorphit* = $PbCl_2$ + 3 $\dot{P}b_3\dddot{P}$ von Zschoppau s = 7,070 S. 600; von Ems s = 6,991 S. 601. [3]) $PbCl_2$ + 3 $\dot{P}b_3\dddot{P}$ + H_2O künstlich s = 6,656 S. 601. [7]) *Diopsid* = $\dot{M}g\ddot{S}i$ + $\dot{C}a\ddot{S}i$ vom Zillerthal s = 3,289; von Ala, Piemont s = 3,249 S. 314. [12]) *Sphen* = $CaTiO_3$ + SiO_2; von Tawetsch; s = 3,504 S. 125. *Organische Säuren*: [10]) *Bernsteinsäurehydrat* = $C_4H_6O_4$; s = 1,567 S. 851. [10]) *Oxalsäurehydrat* = $C_2H_6O_6$; s = 1,680 S. 851. [10]) *Weinsäure* = $C_4H_6O_6$; s = 1,754 S. 851. *Organische Salze*: [1]) *Ammoniumoxalat* = $C_2Am_2O_4$ + H_2O; s = 1,501 S. 15. [11]) *Baryumformiat* = $C_2BaH_2O_4$; s = 3,233 S. 2129. [1]) *Bleiacetat* = $C_4PbH_6O_4 . 3 H_2O$; s = 2,559 S. 18. [1]) *Kupferacetat* = $C_4CuH_6O_4 . H_2O$; s = 1,880 S. 14.

H. Schröder (1) hat auch die *Dichtigkeit* einer gröfseren Anzahl *organischer Körper* bestimmt. Die Wägungen haben meist in Olivenöl nach der früher (2) geschilderten Methode stattgefunden und sind in der Regel auf den leeren Raum reducirt. Die Dichtigkeiten sind auf Wasser von 4° bezogen; m bedeutet das Molekulargewicht, v das Molekularvolum. Wo es nicht anders bemerkt ist stammen die Präparate aus der Kahlbaum'schen Fabrik. 1) Reiner farbloser *Candiszucker* der Apotheken = $C_{12}H_{22}O_{11}$; m = 342. In Benzol. In ganzen Krystallen s = 1,588; v = 215,4; gepulvert s = 1,588; v = 215,4. Joule und Playfair haben erhalten s = 1,593; v = 214,8. 2) Reinster *Milchzucker* der Materialhandlungen = $C_{12}H_{24}O_{12}$; m = 360. In Benzol; s = 1,525; v = 236,1. Joule und Playfair fanden s = 1,534; v = 234,8. 2) *Mannit* = $C_6H_{14}O_6$; m = 182. Feine Nadeln. Ein reines Präparat der Karlsruher Sammlung gab gepulvert in Benzol s = 1,489; v = 122,2. Ein Präparat von Kahlbaum gab ebenso: In Krystallnadeln s = 1,486; v = 122,5; gepulvert: s = 1,485; v = 122,6. Prunier bestimmte s = 1,521; v = 119,7; eine beträchtliche Differenz, deren Ursache unbekannt ist. 4) *Erythrit* = $C_4H_{10}O_4$; m = 122. In Benzol, gepulvert s = 1,452 bis 1,449; v = 84,0 bis 84,2. 5) *Carbamid (Harnstoff)* = $CO.N_2H_4$; m = 60. Gepulvert: In Benzol s = 1,333; v = 45,0. In Olivenöl s = 1,323; v = 45,3. Proust fand s = 1,35; v = 44,4. 6) *Sulfocarbamid (Thioharnstoff)* = $CS.N_2H_4$; m = 76. Gepulvert in Benzol s = 1,406; v = 54,1. 7) *Oxamid* = $C_2O_2.N_2H_4$; m = 88. In gesättigter alkoholischer Lösung s = 1,657 bis 1,627; v = 53,1 bis 54,1. In Benzol s = 1,667; v = 52,8. 8) *Acetamid* = $C_2H_3O.NH_2$; v = 59. Wird, weil es sehr hygroskopisch ist, nach Trocknen über H_2SO_4, unmittelbar in vorher abgewogenes Mohnöl gebracht. In Mohnöl s = 1,159; v = 50,9. Mendius fand s = 1,13 bis 1,11 und v = 52,2 bis 53,2. 9) *Propionamid* = $C_3H_5O.NH_2$; m = 73. Wie Acetamid behandelt. In Olivenöl s = 1,037

(1) Ber. 1879, 561, 1611. — (2) JB. f. 1859, 11.

bis 1,030; v = 70,4 bis 70,9. 10) *Chloralhydrat* = $C_2HCl_3O.H_2O$; m = 165,5. Gepulvert in Benzol s = 1,818; v = 91,0. In Krystallen s = 1,848; v = 89,6. 11) *Butylchloralhydrat* = $C_4H_5Cl_3O.H_2O$; m = 193,5. Dünne Blättchen. In Benzol s = 1,695 bis 1,693; v = 114,2 bis 114,3. 12) *Tetramethylammoniumjodid* = $(CH_3)_4.NJ$; m = 201. In Benzol s = 1,844 bis 1,838; v = 109,1 bis 109,4. Miss Owens fand s = 1,831 bis 1,827; v = 109,8 bis 110,0. 13) *Teträthylammoniumjodid* = $(C_2H_5)_4.NJ$; m = 257. In Benzol in 3 Wägungen s = 1,561; 1,559 und 1,556 entsprechend : v = 164,6; 164,9 und 165,1. 14) *Benzoësäure* = $C_7H_6O_2$; m = 122. In gesättigter weingeistiger Lösung s = 1,297 bis 1,288; v = 94,1 bis 94,7. In Olivenöl s = 1,291; v = 94,5. Kopp fand v = 94,6. 15) *Hydrochinon* = $C_6H_4(OH)_2$; m = 110. (1, 4 Parastellung.) In gesättigter wässeriger Lösung in ganzen Krystallnadeln : s = 1,328 bis 1,324; v = 82,6 bis 83,1. 16) *Brenzcatechin* = $C_6H_4(OH)_2$; m = 110. (1, 2 Orthostellung.) *Oxyphensäure*. In Petroleumäther, worin es sehr schwer löslich ist, s = 1,348 bis 1,340; v = 81,6 bis 82,1. 17) *Resorcin* = $C_6H_4.(OH)_2$; m = 110. (1, 3 Metastellung.) Ebenso in Petroleumäther; gepulvert s = 1,289 bis 1,276; v = 85,3 bis 86,2. Calderon fand v = 86,4. 18) *Pyrogallussäure* = $C_6H_6O_3$; m = 126. Gepulvert : In Mohnöl s = 1,463 bis 1,443; v = 86,1 bis 87,3. 19) *Orthonitrophenol* = $C_6H_5NO_2.O$; m = 139. Nach Wägung in gesättigter wässeriger Lösung geschmolzen und nach dem Erstarren in solcher gewogen; s = 1,451 bis 1,443; v = 95,8 bis 96,3. 20) *Paranitrophenol* = $C_6H_5.NO_2.O$; m = 139. Ebenso behandelt : s = 1,469 bis 1,467; v = 94,5 bis 94,7. 21) *Trinitrophenol, Pikrinsäure* = $C_6H_3.N_3O_6.O$; m = 229. Gepulvert. In gesättigter weingeistiger Lösung s = 1,777 bis 1,750; v = 129,0 bis 130,9. 22) *Paradichlorbenzol* = $C_6H_4Cl_2$; m = 147. Nach Wägung unter Wasser geschmolzen und nach dem Erstarren unter Wasser gewogen : s = 1,467; v = 100,2. Gutfleisch fand s = 1,458; v = 100,9. 23) *Paradibrombenzol* = $C_6H_4Br_2$; m = 236. Ebenso behandelt : s = 2,222 bis 2,218; v = 106,2 bis 106,4. 24) *Paranitranilin* = $C_6H_4.NH_2.NO_2$; m = 138.

Giebt ein sehr feinkörniges Pulver. In Olivenöl s = 1,433; v = 96,3. In Benzol, welches davon schwach gelb gefärbt wird, s = 1,415; v = 97,5. 25) *Metanitranilin* = $C_6H_4.NH_2.NO_2$; m = 138. Giebt ein feinfaseriges Pulver. In Olivenöl s = 1,430; v = 96,5. 26) *Azobenzol* = $(C_6H_5)_2.N_2$; m = 182. In gesättigter weingeistiger Lösung: In 4 nicht scharf stimmenden Versuchen: s = 1,223; v = 148,8; s = 1,180; v = 154,3; s = 1,212; v = 150,2 und s = 1,196; v = 152,2; im Mittel s = 1,202; v = 151,4. 27) *Diphenylamin* = $(C_6H_5)_2.NH$; m = 169. In gesättigter weingeistiger Lösung s = 1,161 bis 1,156; v = 145,6 bis 146,3. 28) *Kaliumisocyanat* = CNOK; m = 81. Gepulvert in Benzol s = 2,056; v = 39,4. Mendius fand s = 2,048; v = 39,5. 29) *Quecksilbermethylchlorid* = $HgCH_3Cl$; m = 250,5. In Olivenöl: In Blättchen s = 4,063; v = 61,7; fein gepulvert s = 4,063; v = 61,7. 30) *Quecksilberäthylchlorid* = HgC_2H_5Cl; m = 264,5. In Alkohol, gepulvert s = 3,503; v = 75,5. In Krystallen s = 3,461; v = 76,4. 31) *Quecksilberdiphenyl* = $Hg(C_6H_5)_2$; m = 354. In Olivenöl s = 2,340 bis 2,324; v = 151,3 bis 152,3. Ein anderes Präparat in Petroleumäther s = 2,290; v = 154,7. 32) *Quecksilberdinaphtyl* = $Hg(C_{10}H_7)_2$; m = 454. Präparat von Dr. Kelbe. Gepulvert in Alkohol s = 1,944; v = 233,6. In Benzol s = 1,926 bis 1,918; v = 235,7 bis 236,7. 33) *Phenylphosphinsäure (Phosphenylsäure)* = $C_6H_7PO_3$; m = 158. Präparat von Prof. Michaëlis. In Benzol. In Krystallen s = 1,475; v = 107,1; gepulvert s = 1,475; v = 107,1. 34) *Phenylarsinsäure* = $C_6H_7AsO_3$; m = 202. Ebenfalls von Michaëlis. In Benzol. In Krystallen s = 1,760; v = 114,8. Gepulvert: s = 1,805 bis 1,803; v = 111,9 bis 112,1. 35) *Diphenylphosphinsäure* = $C_{12}H_{11}PO_2$; m = 218. Von Michaëlis. In Olivenöl. In Krystallen s = 1,331; v = 163,8. Gepulvert: s = 1,347; v = 161,9. 36) *Diphenylarsinsäure* = $C_{12}H_{11}AsO_2$; m = 262. Von Michaëlis. Gepulvert in Wasser s = 1,545; v = 169,6. 37) *Naphtylphosphinsäure* = $C_{10}H_9PO_3$; m = 208. Von Kelbe. In Olivenöl. In Krystallen s = 1,435; v = 145,0; gepulvert in Benzol s = 1,445; v = 144,0. 38) *Naphtylphosphorige Säure* = $C_{10}H_9PO_2$;

m = 192. Von Kelbe. Gepulvert in Benzol s = 1,377; v = 139,5. Nach dem Schmelzen und Erstarren gepulvert in Olivenöl s = 1,441; v = 133,3. Hat also durch Schmelzen eine Veränderung erlitten. 39) *Oxalsaures Calcium* = CaC_2O_4. H_2O; m = 146. Das bei 110° getrocknete Salz hat nach Fresenius diese Zusammensetzung. Ein eigenes Präparat gab in Benzol s = 2,200; v = 65,0. Ein Präparat von Philipp gab s = 2,182 bis 2,181; v = 66,9. 40) *Benzoësaures Baryum* = $Ba(C_7H_5O_2)_2 . 3H_2O$; m = 433. Eigenes Präparat. Lufttrocken in Benzol s = 1,808 bis 1,792; v = 239,6 bis 241,6. 41) *Baryumacetat* = $BaC_4H_6O_4$; m = 255. Scheint bei 105° noch nicht alles Wasser zu verlieren. Bei 105 bis 110° entwässertes gab im Mittel s = 2,316. Bei 130 bis 140° entwässertes gab ein schneeweifses, hartes Pulver. In Benzol s = 2,440; v = 104,5. 42) *Zimmtsaures Silber* = $C_9H_7AgO_2$; m = 255. Von E. Erlenmeyer. Umkrystallisirt gab dasselbe bei der Analyse 42,35 Proc. Silber; die Rechnung verlangt 42,25 Proc. In Alkohol im Mittel aus 2 Versuchen s = 2,073; v = 123,1. 43) *Aepfelsäure (Oxybernsteinsäure)* = $C_4H_6O_5$; m = 134. Der Schmelzpunkt fand sich normal = 100°. Nach dem Schmelzen unter Wasser, Erstarren und Trocknen in Benzol gewogen: s = 1,559; v = 85,9. 44) *Dimethyloxamid* = $C_2O_2 . C_2H_2 . C_2H_6$; m = 116. Sehr feine weiche Nadeln. Gepulvert in Olivenöl s = 1,307; v = 88,8. Im Pyknometer s = 1,281; v = 90,5. 45) *Diäthyloxamid* = $C_2O_2 . N_2H_2 . C_4H_{10}$; m = 144. Sehr feine weiche Nadeln. Gepulvert in Olivenöl s = 1,164 und 1,173; v = 123,7 und 122,8. 46) *Orthooxybenzoësäure (Salicylsäure)* = $C_7H_6O_3$; m = 138. Feine weiche Nadeln. Gepulvert in Olivenöl s = 1,485 und 1,482; v = 92,9 und 93,1. 47) *Metaoxybenzoësäure* = $C_7H_6O_3$; m = 138. Nicht krystallisirt. Fein gepulvert in Oel in 2 übereinstimmenden Versuchen s = 1,473; v = 93,7. 48) *Paraoxybenzoësäure.* Das von Kahlbaum erhaltene Präparat war wasserhaltig und gab das Wasser bei 100° ab. Die entwässerte Säure ist $C_7H_6O_3$; m = 138. Fein gepulvert in Oel s = 1,476 und 1,460; v = 93,5 und 94,5. 49) *Phtalsäureanhydrid* = $C_8H_4O_3$; m = 148. Schöne lange Nadeln; sie sind weich und zäh und

nur schwierig zu pulvern. In Oel s = 1,527 und 1,530; v = 96,9 und 96,7. 50) *Benzoësäureanhydrid* = $C_{14}H_{10}O_3$; m = 226. Der Schmelzpunkt fand sich normal = 42°. Gepulvert in Oel s = 1,247 und 1,234; v = 181,3 und 183,2. Nach Schmelzen unter Wasser, Erstarren und Trocknen über H_2SO_4 gab es in Wasser gewogen s = 1,231 und v = 183,6. 51) *Protocatechusäure (Carbohydrochinonsäure)* = $C_7H_6O_4 . H_2O$; m = 172. Bräunliche Knollen. Gepulvert in Benzol s = 1,542 und 1,541; v = 111,7 und 111,6. 52) *Gallussäure (Trioxybenzoësäure, Dioxysalicylsäure)* = $C_7H_6O_5 . H_2O$; m = 188. Feine Nadeln. Gepulvert in Oel s = 1,703 und 1,685; v = 110,4 und 111,5. 53) *Mandelsäure (Phenylglycolsäure)* = $C_8H_8O_3$; m = 152. Gepulvert in Oel s = 1,355 und 1,367; v = 112,2 bis 111,2. 54) *Phenylessigsäure (Alphatoluylsäure)* = $C_8H_8O_2$; m = 136. Gepulvert in Oel s = 1,236 und 1,220; v = 110,0 und 111,5. 55) *Anissäure (Methylparaoxybenzoësäure)* = $C_8H_8O_3$; m = 152. Schön krystallisirt. Gepulvert in Benzol s = 1,385 und 1,376; v = 109,8 und 110,5. In ganzen Krystallnadeln s = 1,364 und v = 111,5. 56) *Zimmtsäure (Phenylacrylsäure)* = $C_9H_8O_2$; m = 148. Schön krystallisirt. Fein gepulvert in Oel s = 1,249 und 1,246; v = 118,6 und 118,8. 57) *Cuminsäure* = $C_{10}H_{12}O_2$; m = 164. Krystallisirt. Fein gepulvert in Oel s = 1,169 und 1,156; v = 140,3 und 141,9. 58) *Orcin (Homobrenzcatechin)* = $C_7H_8O_2 . H_2O$; m = 142. Der Schmelzpunkt fand sich normal = 57 bis 58°. Grofse durchsichtige, etwas bräunlich gefärbte Krystalle. Sie geben ein rein weifses Pulver. In Benzol s = 1,296 und 1,283; v = 109,7 und 110,7. 59) *Benzamid* = $C_7H_5O . NH_2$; m = 121. Gepulvert in Oel s = 1,344 und 1,338; v = 90,0 nnd 91,2. 60) *Amidobenzoësäure (Benzaminsäure)* = $C_6H_5 . NH_2 . CO_2$; m = 137. Gepulvert in Benzol s = 1,515; v = 90,5. In Oel s = 1,506; v = 91,0. 61) *Orthonitrobenzoësäure* = $C_7H_4NO_2 . O_2$; m = 167. Schön krystallisirt. Gepulvert in Benzol s = 1,576 und 1,574; v = 106,0 und 106,1. 62) *Metanitrobenzoësäure* = $C_7H_5 . NO_2 . O_2$; m = 167. Gepulvert in Oel s = 1,496 und 1,492; v = 111,6 und 112,0. 63) *Acetanilid* = $C_6H_5NH . C_2H_3O$; m = 135. Gepulvert in Oel s = 1,216

und 1,205; v = 111,0 und 112,0. 64) *Benzanilid* = $C_{12}H_{10}$. NH.CO; m = 197. Ein sehr feines Pulver. In Oel s = 1,321 und 1,306; v = 149,2 und 150,8. 65) *Sulfocarbanilid (Diphenylsulfoharnstoff)* = CS.N_2H_2.$C_{12}H_{10}$; m = 228. Ein sehr weiches Pulver. In Oel s = 1,330 und 1,311; v = 171,5 und 173,9. 66) *Anilinchlorhydrat* = C_6H_5.NH_2.HCl; m = 129,5. Durchsichtige Tafeln; theilweise etwas grau; pulvert sich rein weifs. In Benzol s = 1,227 und 1,216; v = 105,6 und 106,5. In ganzen Krystallen s = 1,201 und v = 107,8. 67) *Anilinnitrat* = C_6H_7N.HNO_3; m = 156. Gepulvert in Benzol s = 1,360 und 1,356; v = 114,8 und 115,0. 68) *Anilinsulfat* = $C_{12}H_{14}N_2$.H_2SO_4; m = 284. Aeufserst feines Pulver. In Benzol in zwei übereinstimmenden Versuchen s = 1,377 und v = 206,3. 69) *Naphtalin* = $C_{10}H_8$; m = 128. In gesättigter Oellösung im Pyknometer s = 1,145 und v = 111,9. 70) *Nitronaphtalin* = $C_{10}H_7$.NO_2; m = 173. In gesättigter Oellösung im Pyknometer s = 1,341 und 1,321; v = 129,0 und 131,0. 71) *α-Naphtol* = $C_{10}H_8O$; m = 144. In gesättigter Oellösung, welche nur sehr langsam zu Stande kommt, im Pyknometer s = 1,224 und v = 117,8. 72) *β-Naphtol (Isonaphtol)*; m = 144. In gesättigter Oellösung im Pyknometer s = 1,217 und v = 118,2. 73) *Benzoësaures Ammonium* = $C_7H_5O_2$.NH_4 m = 139. Gepulvert in Benzol s = 1,264 und 1,260; v = 110,0 und 110,3. 74) *Benzoësaures Calcium* = ($C_7H_5O_2$).Ca + 3H_2O; m = 336. Gepulvert in Benzol s = 1,457; v = 230,6. In Oel s = 1,435; v = 234,1. Schröder hebt aus den vorstehenden Verbindungen 29 hervor, von welchen 23 den Benzolkern enthalten, deren Volume sich nahe genau als reine Multipla von 5,91 erachten lassen, und macht auf hiernach sich ergebende höchst einfache Beziehungen zwischen der Zusammensetzung und der Volumconstitution aufmerksam. Dafs die Stere (1) bald etwas gröfser bald etwas kleiner ist als 5,91 scheine besonders daraus hervorzugehen, dafs die isomeren Verbindungen häufig sehr nahe gleiche, aber zum Theil doch sicher verschiedene Volume darbieten.

(1) Vgl. JB. f. 1874, 10; f. 1876, 20; f. 1877, 40.

Nach R. Hermann (1) bilden die *Cermetalle* in Rücksicht auf die *spec. Gewichte* (2) der Metalle und ihrer Oxyde eine eigenthümliche Gruppe, welche zwischen den Erdmetallen und den Metallen der Eisengruppe steht. Die Atomvolume der Erdmetalle bilden nämlich die homologe Reihe 5,0; 10,5; 16,0 mit der Differenz von 5,5. Die Atomvolume der Metalle der Cergruppe sind aber nicht gleich 16, sondern bilden die Reihe 13,5; 14,5; 15,5 mit der Differenz von 1,0. Auch die Verdichtung der Metalle der Cergruppe bei der Verbindung von 1 At. Metall mit 1 At. Sauerstoff ist verschieden von derjenigen der Erdmetalle.

Fr. Rüdorff (3) beschreibt zur *Bestimmung des spec. Gewichts* pulverförmiger Körper einen Apparat, welcher wie die Volumenometer von Kopp und Regnault das Volum der durch den betreffenden Körper verdrängten Luft angiebt, aber einfacher und leichter zu handhaben ist und zur Anstellung der Versuche höchstens 1 kg Quecksilber erfordert. Es wurden mit demselben folgende spec. Gewichte gefunden:

Kupfervitriol, kryst. . . .	2,380
Steinsalz, kryst. von Wieliczka .	2,137
Oxalsäure, kryst.	1,531
Benzoësäure, sublimirte . .	1,337
Salicylsäure, dialysirte . . .	1,443
Trinitrophenol, kryst. . . .	1,818
Chloralhydrat, kryst. . . .	1,901
Fuchsin, kryst.	1,220
Toluidin	1,046
Asparagin, kryst.	1,552
Thymol, kryst.	1,069.

F. Tschaplowitz (4) beschreibt ein neues Volumenometer zur *Bestimmung des spec. Gewichts* von Körpern, welche porös sind oder nicht benetzt werden sollen.

Aug. Schleiermacher (5) ist durch die Ergebnisse von

(1) J. pr. Chem. [2] **19**, 172. — (2) Hillebrand und Norton, JB. f. 1875, 202 ff.; Cleve, JB. f. 1874, 258 ff. — (3) Ann. Phys. [2] **6**, 288 bis 293; Ber. 1879, 249; im Ausz. Zeitschr. anal. Chem. **18**, 447. — (4) Zeitschr. anal. Chem. **18**, 440; im Ausz. Dingl. pol. J. **234**, 127. — (5) Ann. Phys. [2] **8**, 52 bis 83; im Ausz. Dingl. pol. J. **234**, 471.

Versuchen über die *auf einem benetzten Körper verdichtete Flüssigkeitsmenge* zu folgenden Schlüssen geführt worden: 1) Die von Wilhelmy (1) aufgestellten Zahlenwerthe der Verdichtung lassen sich nicht aufrecht erhalten. 2) Insofern man das für käuflichen absoluten Alkohol und für eine 18-procentige Kochsalzlösung gewonnene Resultat auch auf andere benetzende Flüssigkeiten ausdehnen darf, ist es bei *Ermittelung des specifischen Gewichts* einer Flüssigkeit *mit dem Pyknometer oder durch hydrostatische Wägung* gestattet, den Einfluſs der Verdichtung zu vernachlässigen, wenn man sich mit einer Genauigkeit von 0,002 Proc. begnügt. 3) Nach den angestellten Versuchen können sich die Verdichtungen auf Glas, Kupfer und Platin von denen auf Silber um höchstens 0,00001 $\frac{g}{qcm}$ unterscheiden. Es liegt keine Veranlassung zu der Annahme vor, daſs andere Substanzen gröſsere Unterschiede zeigen werden. Man weiſs nun durch Röntgen (2) von Gyps und von Glimmer, daſs auch absolute Verdichtungszahlen keine gröſseren Werthe aufweisen, und so wird man schlieſsen dürfen, daſs überhaupt die Verdichtungscoëfficienten höchstens von der Ordnung 0,00001 $\frac{g}{qcm}$ sind. Bestimmt man z. B. das *specifische Gewicht* D eines Körpers von dem Oberflächeninhalte O qcm und dem Voluminhalte V ccm und läſst die Oberflächenverdichtung unberücksichtigt, so wird der hierdurch entstehende Fehler höchstens von der Ordnung 0,00001 . D . $\frac{O}{V}$ sein. 4) Es steht allerdings noch nicht fest, ob die Oberflächenverdichtung überhaupt so unmerklich ist, daſs man bei *Wägungen* gar keine Rücksicht darauf zu nehmen braucht. Aber unmöglich dürfen so groſse Unterschiede, wie sie die verschiedenen Kilogrammbestimmungen gezeigt haben, auf an der Oberfläche der eingetauchten Körper verdichtete Flüssigkeitsschichten zurückgeführt werden.

(1) Pogg. Ann. 1863, **119**, 199. — (2) Ann. Phys. 1878, [2] **3**, 321.

S. F. Peckham (1) bestimmt das spec. Gewicht von *Flüssigkeiten*, von welchen nur geringe Mengen wie 3 ccm zur Verfügung stehen, indem Er einen Würfel von etwa 1 ccm des specifisch leichten und luftbeständigen Aluminiums an einem feinen Platindraht aufhängt, für sich wägt, dann nach dem Eintauchen in Wasser und nach dem Eintauchen in die zu untersuchende Flüssigkeit. Der Quotient der Differenz der ersten und dritten Wägung durch die Differenz der ersten und zweiten Wägung giebt die Dichte der Flüssigkeit.

Nach M. Cagnassi (2) gieſst man zur *Bestimmung des specifischen Gewichts von Flüssigkeiten* in ein U-Rohr unter Quecksilber und in die beiden Schenkel verschiedene Flüssigkeiten, und zwar bis zu solchen Höhen h_1 uud h_2, daſs das Quecksilber in beiden Schenkeln gleich hoch steht; h_1 verhält sich dann zu h_2 umgekehrt wie die specifischen Gewichte der Flüssigkeiten.

L. Weber (3) benutzt zur *Bestimmung des specifischen Gewichts von Flüssigkeiten* zwei unten kurz U-förmig umgebogene Glasröhren, welche an den kurzen Schenkeln durch einen Kautschukschlauch verbunden sind. Werden in dieselben die zu vergleichenden Flüssigkeiten gegossen, so steigen diese in den langen Schenkeln schnell, in den kurzen aber nur langsam; dabei wird die Luft in dem Schlauch comprimirt.

A. Piccini (4) hat den überständigen Napf Seines (5) *Aräometers* in ein kleines leicht abnehmbares Pyknometer umgewandelt.

W. Ramsay (6) hat die *Dichte von Flüssigkeiten bei ihren Siedepunkten* bestimmt. Um das Verhältniſs des Flüssigkeitsvolums zum Gasvolum zu erhalten, wurde die das spec. Gew. angebende Zahl multiplicirt mit dem auf Wasserstoff bezogenen spec. Gew. des Wassers. Zur Bestimmung des spec. Gewichts

(1) Chem. News **39**, 97. — (2) Ann. Phys. Beibl. 1879, 839 aus Riv. scient. — (3) Ann. Phys. Beibl. 1879, 770 aus Carl Rep. 1879, **15**, 51. — (4) Ber. 1879, 385 (Corresp.) aus Rivista scientifico-industriale. — (5) JB. f. 1874, 12. — (6) Chem. Soc. J. **35**, 463.

wurde ein dünnwandiges Glaskügelchen von bekanntem etwa 10 ccm betragenden Inhalt, das am oberen Ende mit einer gebogenen Capillarröhre versehen war, mit der Flüssigkeit gefüllt, an einem Platindraht in ein proberöhrenförmiges Glasgefäfs gehängt und in demselben im Dampf der nämlichen Flüssigkeit erhitzt, wodurch der Ueberschufs der sich ausdehnenden Flüssigkeit aus der Capillarröhre herauströpfelte. Hierauf wurde die Kugel aus der Röhre genommen und nach dem Abkühlen gewogen. In den unten folgenden Tabellen sind die Ergebnisse zusammengestellt und in den beiden letzten Columnen mit den nach H. Kopp (1) berechneten verglichen, nach Dessen Bestimmungen

Wasserstoff	= 5,5	Schwefel	= 23,0
Kohlenstoff	= 11,0	„	= 28,6
Sauerstoff	= 7,8	Chlor	= 22,8
„	= 12,2	Brom	= 27,8
		Jod	= 37,5.

Indem Ramsay die Flüssigkeitsvolume auf 10000 Volume Gas bezieht, findet Er nachstehende Werthe :

Wasserstoff	= 2,46	Schwefel	= 10,27
Kohlenstoff	= 4,92	„	= 12,79
Sauerstoff	= 5,45	Chlor	= 10,20
„	= 10,27	Brom	= 12,44
		Jod	= 16,77.

Sauerstoff und Schwefel haben zwei Werthe, der Stickstoff zeigt nach Tabelle V. eine grofse Verschiedenheit in seinen verschiedenen Verbindungen :

I. Kohlenwasserstoffe :

		Siedep.	Spec. Gew. beim Siedep.	Flüssigkeitsvol. bez. auf 10000 Vol. in Gasform bei 0°	Beobachtet. spec. Vol.	Nach Kopp berechnetes spec. Vol.
Amylen	C_5H_{10}	35°	0,6319	49,62	110,8	110
Hexan	C_6H_{14}	60,8	0,6199	62,18	138,7	143
Heptan	C_7H_{16}	91	0,6060	73,90	165,0	165
Benzol	C_6H_6	80	0,8142	42,91	95,8	99
Toluol	C_7H_8	111	0,7650	53,87	120,5	121
Xylol	C_8H_{10}	133	0,7335	64,72	144,5	143.

(1) JB. f. 1855, 18 ff. und f. 1856, 21 ff.

II. Kohlenstoff-, Wasserstoff- und Sauerstoff-haltige Verbindungen:

		Siedep.	Spec. Gw. beim Siedep.	Flüssigkeitsvol. bez. auf 10000 Vol. in Gasform bei 0°	Beobachtet. sp. Vol.	Nach Kopp berechnetes spec. Vol.
Aethylalkohol	C_2H_6O	78°	0,7339	28,07	62,7	62,8
Octylalkohol	$C_8H_{18}O$	181	0,6589	88,38	197,3	194,8
Aethylenglycol	$C_2H_6O_2$	195	0,9444	29,40	65,6	70,6
Acetaldehyd	C_2H_4O	21	0,7771	25,36	56,6	56,2
Furfurol	$C_5H_4O_2$	162	0,9310	46,16	103,0	101,4
Aethyläther	$C_4H_{10}O$	34,5	0,6956	47,65	106,4	106,8
Essigsäure	$C_2H_4O_2$	113	0,9325	28,82	64,3	64,0
Valeriansäure	$C_5H_{10}O_2$	195	0,7569	60,36	134,7	130,0
Methylformiat	$C_2H_4O_2$	33	0,9482	51,53	63,2	64,0
Aethylformiat	$C_3H_6O_2$	55	0,8649	69,68	85,6	86,0
Phenol	C_6H_6O	186	0,8789	47,90	106,9	106,8.

III. Chlor-, Brom- und Jod-haltige Verbindungen:

	Siedep.	Sp. Gw. beim Siedep.	Flüssigkeitsvol. bezogen auf 10000 Vol. in Gasform bei 0°	Beobachtetes sp. Vol.	Nach Kopp berechnetes spec. Vol.
Kohlenstofftetrachlorid CCl_4		1,4658	47,06	105,0	102,2
Chloroform $CHCl_3$		1,3954	38,36	85,6	84,9
Aethylchlorid C_2H_5Cl		0,8510	21,42	75,8	72,3
Butylchlorid C_4H_9Cl		0,8094	51,20	114,3	116,3
Amylchlorid $C_5H_{11}Cl$		0,7801	61,14	136,5	138,3
Aethylidenchlorid $C_2H_4Cl_2$		1,1356	39,04	87,2	89,6
Aethylidenchlorid $C_2H_4Cl_2$		1,1070	40,62	89,5	89,6
Benzoylchlorid C_7H_5OCl		0,9857	56,57	126,3	139,5
Amylbromid $C_5H_{11}Br$		1,0502	64,40	143,8	143,3
Methyljodid CH_3J		2,1905	29,04	64,8	65,0.

IV. Schwefel-haltige Verbindungen:

	Siedep.	Sp. Gw. beim Siedep.	Flüssigkeitsvol. bezogen auf 10000 Vol. in Gasform bei 0°	Beobachtetes sp. Vol.	Nach Kopp berechnetes spec. Vol.
Kohlenstoffdisulfid CS_2	43°	1,2176	27,89	62,3	62,6
Schwefelchlorür S_2Cl_2	138	1,4848	40,72	90,9	91,6
Schwefel S	446	1,4799	19,39	21,6	—

V. Stickstoff-haltige Verbindungen :

		Siedep.	Sp. Gw. beim Siedep.	Flüssigkeitsvol. bezog. auf 10000 Vol. in Gasform bei 0°	Beobachtetes sp. Vol.	Werth H=2,46	von N Kopp
Anilin	C_6H_7N	183°	0,8527	48,85	109,1	2,11	4,6
Toluidin	C_7H_9N	197	0,8302	57,73	128,9	1,15	2,4
Dimethylanilin	$C_8H_{11}N$	190	0,7941	68,25	152,4	1,83	3,9
Diphenylamin	$C_{12}H_{11}N$	310	0,8293	91,28	203,8	5,18	11,3
Pyridin	C_5H_5N	117	0,8617	41,06	91,6	4,16	9,1
Picolin	C_6H_7N	134	0,8197	50,82	113,4	4,08	8,9
Lutidin	C_7H_9N	154	0,7916	60,54	135,1	3,96	8,6
Collidin	$C_8H_{11}N$	173	0,7839	70,74	157,9	4,32	9,4
Pyrrol	C_4H_5N	133	0,7276	41,10	92,1	9,12	20,6
Azobenzol	$C_{12}H_{10}N_2$	293	0,8256	98,72	220,4	7,54	16,7
Propionitril	C_3H_5N	97	0,7017	35,11	78,4	8,05	17,9
Benzonitril	C_7H_5N	192	0,8330	55,39	123,7	8,65	19,2
Aethylnitrat	$C_2H_5NO_3$	87	0,9991	40,80	91,1	8,19	18,2
Nitrobenzol	$C_6H_5NO_2$	220	1,0210	54,44	121,5	5,64	12,4.

Diese Ergebnisse der Bestimmungen der Siedepunktsvolume stehen im Ganzen in bemerkenswerther Uebereinstimmung mit denjenigen von Kopp. Bei der Vergleichung verschiedener Körper mit einander beobachtet man jedoch größere Unterschiede als zwischen den verschiedenen Bestimmungen mit dem nämlichen Körper. Diese Abweichungen können daher rühren, daſs die untersuchten Substanzen nicht ganz rein waren, daſs der Siedepunkt kein geeigneter Vergleichungspunkt ist, daſs die Elemente nicht den nämlichen Werth in ihren verschiedenen Verbindungen besitzen.

L. Schreiner (1) hat die *specifischen Gewichte der Ester und Aetherester der Oxysäuren* bestimmt bei je vier Temperaturen zwischen 0° und 80 bis 90°. Nachfolgende übersichtliche Zusammenstellung der bei 0° gefundenen soll den Einfluſs des Eintritts der CH_2-Gruppe auf die Dichte veranschaulichen (neben demjenigen auf den Siedepunkt (2)) :

(1) Ann. Chem. 197, 20 bis 22. — (2) Dieser JB. S. 56.

I. Glycolsäureester:

Carboxylseite:

Hydroxylseite		Methyl	Aethyl	Propyl
	OH	1,1868	1,1076	1,0640
	Methyl	1,0890	1,0740	1,0552
	Aethyl	1,0145	1,9996	0,9994
	Propyl	0,9850	0,9760	0,9778.

II. Milchsäureester:

Carboxylseite:

Hydroxylseite		Methyl	Aethyl
	OH	1,1180	1,0546
	Methyl	—	0,9906
	Aethyl	—	0,9496.

III. Oxybuttersäureester:

Carboxylseite:

Hydroxylseite		Aethyl
	OH	1,0044
	Methyl	0,9492
	Aethyl	0,9080

Durch den Eintritt der CH_2-Gruppe wird also, indem das relative Verhältniſs von Sauerstoff und Kohlenstoff geändert wird, die Dichte stets geringer; der Eintritt in das Säureradical bringt die gröſste, in das alkoholische Hydroxyl eine kleinere und in das saure Hydroxyl die kleinste Verringerung mit sich.

J. A. Groshans (1) stellt in einer Abhandlung über einige physikalische Eigenschaften der Körper im gasförmigen und flüssigen Zustande Betrachtungen an über gemeinschaftliche Eigenschaften analog zusammengesetzter Körper, wie Er (2) zwei ähnliche früher schon mitgetheilt hat. Innerhalb kleinerer Körpergruppen wurde eine ziemlich gute Uebereinstimmung der für die *Dichten* im flüssigen Zustande und die *Siedepunkte* aus aufgestellten Formeln berechneten Werthe mit den beobachteten

(1) Ann. Phys. [2] 6, 119 bis 134; Chem. Centr. 1879, 379, 394. — (2) JB. f. 1867, 68.

wahrgenommen. Für offenbare Abweichungen müssen vorläufig die Fehler bei der Bestimmung der Siedepunkte und der specifischen Volume der Körper, die Unreinheit der angewandten Substanz, vor allem aber der Einfluſs der Molekularkräfte herhalten.

Nach J. W. Brühl (1) gewährt es keinen Nutzen, bei der *Dampfdichtebestimmung in der Barometerleere* eine viel höhere Temperatur als die durch Anilindampf erhältliche anzuwenden. Höchstens dürfte eine Temperatursteigerung bis zu ungefähr 220° noch vortheilhaft sein, da durch die nach Regnault (2) sehr rasch wachsende Spannung des Quecksilberdampfs von dieser Temperatur ab der Vortheil der Temperaturerhöhung für die Vergasung einer Substanz wieder vollständig aufgehoben wird durch die gleichzeitige, in viel beschleunigterem Maſse zunehmende Erhöhung des Drucks. So hatte Brühl (3) die Gasdichte des bei 291° siedenden Cumarins mehrfach im Anilindampf mit hinreichender Genauigkeit bestimmt. Im Dampf des bei 290° bis 295° siedenden Methyldiphenylamins gelang dieſs nicht, sondern die für den Druck des Gases erhaltenen Werthe fielen stets zu niedrig aus.

V. Meyer und C. Meyer (4) haben nach Ihrem (5) Verfahren der Bestimmung der *Dampfdichte* durch Luftverdrängung, welches in seiner Anwendung für sehr hochsiedende Körper und zwischen den Schmelzpunkten des Guſseisens und des Stabeisens liegende Temperaturen durch Beschreibung und Zeichnung (6) weiter erläutert wurde, Versuche mit den nachverzeichneten Substanzen angestellt und die beigeschriebenen Dichten gefunden und Molekulargewichte abgeleitet :

(1) Ber. 1879, 197. — (2) JB. f. 1860, 40. — (3) JB. f. 1876, 26. — (4) Ber. 1879, 609 bis 613, 1112 bis 1118; 1185 bis 1200; 1292 bis 1285. — (5) JB. f. 1878, 31. — (6) Ber. 1879, 1113.

Untersuchte Verbindung	Dichte bezogen auf Luft=1 d	Wasserstoff=2 28,943 d	Molekül	Elementatom
Phosphorpentasulfid	7,65	221,4	P_2S_5 = 222	
Indiumchlorid	7,87	228,1	$InCl_3$ = 219,9	In = 113,4
Kupferchlorür	6,96	202,4	Cu_2Cl_2 = 198	
Arsenige Säure	13,73	398,0	As_4O_6 = 396	
Antimonige Säure	19,74	571,4	Sb_4O_6 = 576	
Cadmiumbromid	9,25	267,7	$CdBr_2$ = 272	Cd = 112
Zinnchlorür	12,96	375,1	Sn_2Cl_4 = 378	
Chlorzink	4,57	132,3	$ZnCl_2$ = 136	
Eisenchlorid	11,07	320,4	Fe_2Cl_6 = 325.	

Die von dem *Zinnober* gelieferten Dämpfe zeigten die Dichte 5,39, während sich für das Gemenge der Zersetzungsproducte Hg + Hg + S_2 die Dichte 5,34 berechnet. Mitscherlich (1) hatte bei 669° die Dichten 5,95 und 5,99 gefunden.

Nach Th. Carnelley (2) stellen die von V. und C. Meyer (3) in Bezug auf die *Dampfdichte des Zinnchlorürs* erhaltenen Resultate nicht entgiltig die Molekularformel des letzteren fest, da die Bestimmungen bei den Temperaturen 619 und 697° angestellt wurden, welche dem von C. Williams und Carnelley (4) zu 617° bis 628° gefundenen Siedepunkt zu nahe liegen. Diefs sei wahrscheinlich der wahre Grund der niedrigeren Zahlen (gefunden = 7,47 und 6,88; berechnet für $SnCl_2$ = 6,53), welche Rieth (5) erhalten hat, und nicht die Anwendung einer Temperatur, bei welcher Zersetzung statthatte.

V. Meyer und C. Meyer (6) haben die specifischen Gewichte der *Elemente* im Gaszustande bei höchster Gelbgluth zu untersuchen begonnen und zunächst zur Prüfung der Zuverlässigkeit Ihres (7) Dampfdichtebestimmungsverfahrens bei sehr hohen Temperaturen zwei Bestimmungen der Dampfdichte des *Quecksilbers* ausgeführt, welche als absolut unveränderlich zu erwarten war, da der Quecksilberdampf schon bei niederer Temperatur aus isolirten Atomen besteht. Sie erhielten :

(1) Ann. Chem. **12**, 168. — (2) Ber. 1879, 1836. — (3) Dieser JB. S. 49. — (4) Dieser JB. S. 59. — (5) JB. f. 1870, 73. — (6) Ber. 1879, 1426. — (7) JB. f. 1878, 31 und dieser JB. S. 48.

	gefunden bei 440°	1567°	berechnet für Hg
Dampfdichte	6,86	6,81	6,91.

Gemäfs weiteren Dampfdichtebestimmungen besitzen die Moleküle der Elemente *Sauerstoff*, *Stickstoff*, *Schwefel* also noch bei 1567° die ihnen gewöhnlich zugeschriebenen Formeln O_2, N_2, S_2. Zu einem durchaus anderen Resultate führte die Untersuchung des Chlors. Schon wenig oberhalb 620° beginnt die *Dissociation des Chlors*, bei 800° und 1000° erhält man Mittelzahlen, während von 1200° aufwärts, nämlich bei 1242°, 1392° und 1567° die Dichte wieder constant wird, und zwar so, dafs sie genau $^2/_3$ des für Cl_2 berechneten Werths beträgt. Das Molekulargewicht des Chlors, welches bei niederer Temperatur bis oberhalb 600° = 71 ist, ist also oberhalb 1200° = 47,3. V. und C. Meyer bemerken einstweilen, dafs auch das Jod in der Hitze analoge Erscheinungen wie das Chlor zeige. Demgemäfs seien für die Arbeiten von Deville und Troost (1) theilweise neue Interpretationen nöthig, da Deren Messungen hoher Temperaturen und die darauf gegründeten Dampfdichtebestimmungen die Unveränderlichkeit der Dichte des Joddampfs zur Voraussetzung hätten. — Bezüglich des letzten Punkts macht aber W. H. Deering (2) darauf aufmerksam, dafs Deville und Troost (3) bei der Anwendung eines Jodthermometers die Ergebnisse auch durch ein Luftthermometer in die richtigen Grenzen gewiesen hätten und ja nach V. und C. Meyer's (4) Versuchen noch bei der höchsten angewandten Temperatur von 1567° die Molekulargewichte von Sauerstoff und von Stickstoff den Formeln O_2 und N_2 entsprechen. So sei von Deville und Troost der Siedepunkt des Schwefels vermittels des Luftthermometers zu 440° bestimmt worden und unter Zugrundelegung dieser Temperatur die Dampfdichte des Jods zu 8,70. Ferner sei gefunden worden der Siedepunkt des Cadmiums durch das Luftthermometer zu 856°, während das

(1) JB. f. 1859, 25; f. 1863, 16. — (2) Chem. News 40, 87. — (3) Vgl. JB. f. 1863, 16. — (4) Dieser JB. S. 50.

Jodpyrometer 860° ergab unter Annahme der Dichte 8,716 für den Joddampf; in gleicher Weise der Siedepunkt des Zinks durch das Luftthermometer zu 1034° und durch das Jodpyrometer. zu 1040°. Nach diesen Zahlen scheine sich bis 1000° die Dichte des Joddampfs nicht wesentlich zu ändern.

W. Smith (1) hat über V. Meyer's (2) neues Verfahren der Dampfdichtebestimmung und das Verhalten des Chlors mehrmals berichtet und Bemerkungen von F. P. Dunnington (3) zurückgewiesen, als auf der mifsverständlichen Voraussetzung beruhend, dafs V. Meyer als Chlorquelle Platinchlorid $PtCl_4$ benutzt hätte, während in Wirklichkeit durch vorgenommene Analysen (4) als rein erkanntes Platinchlorür Pt_2Cl_4 angewandt wurde.

Nach F. Seelheim (5) würde sich die durch V. und C. Meyer (6) beobachtete Erscheinung, dafs das Volum des Chlors bei Ihren Versuchen um ein Drittel gröfser gefunden wurde als bei niederen Temperaturen, durch die Gleichung erklären : $Pt_2Cl_4 = 2 Cl_2 + Pt_2 = 6$ Vol., wobei 2 Vol. durch Platingas eingenommen werden. Seelheim stützt sich hierbei auf die Versuche von Troost und Hautefeuille (7), wonach Platin beim Erhitzen in Chlorgas auf 1400° sich in Krystallen absetzt und beim plötzlichen Abkühlen des Gases sich Platinchlorür absetzt, sowie auf eigene Versuche, wonach Platinchlorür bei Hellrothgluth sublimirtes Platin liefert. — V. Meyer (8) findet diesen Einwand völlig unzutreffend, da bei den Versuchen von einer Verflüchtigung wägbarer Mengen Platin nicht die Rede sein könne. Das Platin fand sich in den länglichen Eimerchen, in welche das Platinchlorür gepfercht worden war, nach Beendigung der Versuche als Stab von fest zusammenhängendem Platinchwamm vor von fast genau der angewandten Menge Platinchlorür entsprechendem Gewicht. Auch kommt

(1) Chem. News 39, 66, 128; 40, 49, 69, 156, 225. — (2) JB. f. 1878, 31 und dieser JB. S. 48 u. 49. — (3) Chem. News 40, 141, 218. — (4) Ber. 1879, 1429; Chem. News 40, 226. — (5) Ber. 1879, 2067. — (6) Dieser JB. S. 50. — (7) JB. f. 1877, 25. — (8) Ber. 1879, 2202.

das nach dem Einwerfen des Eimerchens in den glühenden Apparat bei der Zersetzungstemperatur des Platinchlorürs in das Dichtebestimmungsgefäfs entwichene Chlor nun mit dem Platinschwamm kaum mehr in Berührung. Seelheim habe bei Seiner Kritik die Schlufsbemerkung (1) übersehen, dafs das Jod, welches selbstverständlich in Substanz und nicht in Form einer Platinverbindung angewandt wurde, dieselbe Dichteänderung wie das Chlor erleidet. Troost und Hautefeuille's merkwürdige, auch von Seelheim gemachte Beobachtung, dafs gelbglühendes Platin durch Chlorgas unter vorübergehender Bildung von Platinchlorid spurenweise verflüchtigt wird, obwohl schon unter 600° Chlorplatin vollständig sich spaltet, hat V. Meyer auch quantitativ verfolgt und gefunden, dafs von einer abgewogenen Menge Platin, die bei 1570° eine Stunde lang einem äufserst lebhaften trockenen Chlorstrome ausgesetzt war, ungefähr 1 Proc. verflüchtigt wurde. Hiernach konnte bei der Dampfdichtebestimmung von Ihm und C. Meyer, welche nur wenige Secunden in Anspruch nimmt, keine nachweisbare Menge von Platin verdampfen.

Was die *Erklärung des* von V. und C. Meyer (2) beobachteten merkwürdigen *Verhaltens des Chlors* anlangt, so behalten sich die genannten Forscher (3) vor, den naheliegenden Gedanken, dafs die bisher als Atom betrachtete Chlormenge eine Verbindung dreier Atome eines dreiwerthigen Elements vom Atomgewichte $\frac{35,5}{3}$ sei, ferner die sich unwillkürlich aufdrängende, so oft aufgestellte und wieder aufgegebene Muriumtheorie ausführlich zu besprechen, sobald auch für Brom und Jod das experimentelle Material in Ihrem Besitze sein wird. — Dagegen würde Ad. Lieben (4) die Annahme vorziehen, dafs, wie die Gase bei sehr hohen Drucken nach den Versuchen von Natterer nicht mehr dem Mariotte'schen Gesetze folgen, so das Chlor von ungefähr 700° ab einem anderen Ausdehnungsgesetze folge als die anderen Gase.

(1) Dieser JB. S. 50. — (2) Dieser JB. S. 50. — (3) Ber. 1879, 1431. — (4) Compt. rend. 89, 353.

B. C. Brodie (1) knüpft an die Meyer'schen (2) Ergebnisse bezüglich des Chlors in der Ihm (3) eigenen Theorie gehaltene Betrachtungen.

V. Meyer und H. Züblin (4) benutzen für die Bestimmung der Dichte von Dämpfen, welche bei Glühhitze Porcellan (5) angreifen, ein aus Platin bestehendes Gefäfs, indem Sie eine Berührung des glühenden Platins mit den Flammengasen vermeiden, da ersteres von letzteren aber nicht von Luft oder Kohlenoxyd nach Deville und Troost (6) durchdrungen wird. Hierbei fanden Dieselben die Dichte des *Quecksilberdampfs* bei höchster Gelbgluth im Stickgas zu 6,89 und 6,76, während sich 6,91 berechnet für Hg.

L. Pfaundler (7) beschreibt ein Verfahren der *Dampfdichtebestimmung* bei hohen Temperaturen an Substanzen, welche Quecksilber angreifen, welches mit jenem von V. Meyer (8) zwar durchaus nicht identisch, aber sehr nahe verwandt ist, und welches Er 1870 im Innsbrucker naturwissenschaftlich-medicinischen Verein vorgezeigt und in dessen Berichten in einer kurzen Notiz veröffentlicht hat. Der Dampf wird durch eine Luftsäule vom Quecksilber abgetrennt und die Vermischung der Luft mit dem Dampf dadurch auf längere Zeit genügend verhindert, dafs als Dampfraum ein aus mehreren übereinanderstehenden, mit Capillarröhren verbundenen Räumen gebildetes Glasgefäfs dient. Die zu verdampfende Substanz kommt in den untersten derselben, dessen Gröfse so berechnet ist, dafs der Dampf auch bei der höchsten Temperatur ihn nicht ganz erfüllt. Während des Erhitzens wird durch künstliches Erhöhen des Drucks das Gesammtvolum von Dampf und Luft constant erhalten, wodurch es unmöglich wird, dafs aus dem obersten Raume eine merkliche Luftmenge entweiche, und bei sehr regelmäfsiger Temperatursteigerung die Ueberführung merklicher

(1) Chem. Soc. J. 35, 673 bis 682. — (2) Dieser JB. S. 50. — (3) JB. f. 1867, 29; f. 1868, 6; f. 1876, 9. — (4) Ber. 1879, 2204. — (5) Vgl. JB. f. 1878, 33. — (6) JB. f. 1863, 24. — (7) Ber. 1879, 165 bis 169 nebst Abbildung. — (8) JB. f. 1878, 30.

Mengen von Dampftheilchen in die Capillarröhre, welche aus dem Erhitzungsraume zum Manometer führt, auf lange Zeit verhindert werden kann.

L. Troost (1) hat die Dampfdichten *hochsiedender organischer Verbindungen* bei weit auseinander liegenden Drucken bestimmt nach dem früher (2) schon eingeschlagenen Verfahren. *Phtalsäureanhydrid* $C_8H_4O_3$ vom Siedepunkt 275° ergab bei der Siedetemperatur des Quecksilbers bei 206 mm 5,23 und bei 748 mm 5,28; berechnet 5,13. *Resorcin* $C_6H_6O_2$ vom Siedepunkt 270° ergab im Quecksilberdampf bei 240 mm 3,81 und bei 747 mm 3,89; berechnet 3,81. *Aethylbenzoat* $C_2H_5C_7H_5O_2$ vom Siedepunkt 213° ergab bei 261° im Dampfe von Amylbenzoat bei 141 mm 5,55 und bei 753 mm 5,51; berechnet 5,2. *Amylbenzoat* $C_5H_{11}C_7H_5O_2$ vom Siedepunkt 261° ergab bei nahe 280° bei 62 mm 6,69 und bei 750 mm 6,73; berechnet 6,65.

L. Troost (3) fand unter Anwendung besonderer Vorsichtsmaſsregeln die *Dampfdichte des Alizarins* bei niedrigen Drucken und noch unterhalb 300° liegenden Temperaturen zu 16,32; 15,0; 17,8. Diese Zahlen weisen auf die Formel $C_{14}H_8O_4$, welcher die theoretische Dichte 16,62 entspricht. Das *Dampfspannungsmaximum* betrug etwa 11 mm bei 261° und 20 mm bei 276°.

A. Calm (4) hat die *Dampfdichte* constant siedender *wässeriger Säuren* bestimmt, im Xyloldampfe nach V. Meyer's (5) Quecksilberverdrängungsmethode :

Säure	Zusammensetzung	Siedepunkt	Dichte gefunden	Dichte berechnet
Ameisensäure	$2\,CH_2O_2 + H_2O$	105°	1,26	für 3 Mol. : 1,26
Bromwasserstoffsäure	$HBr + 5\,H_2O$	126°	1,02	„ 6 „ : 0,99
Chlorwasserstoffsäure	$HCl + 8\,H_2O$	110°	0,68 (6)	„ 9 „ : 0,69

(1) Compt. rend. 89, 351. — (2) JB. f. 1876, 38; f. 1878, 34. — (3) Compt. rend. 89, 439. — (4) Ber. 1879, 612. — (5) JB. f. 1877, 50. — (6) Schon Bineau hatte 0,69 gefunden.

Salpetersäure und Jodwasserstoffsäure zersetzen sich beim Verdampfen merklich unter Bildung von salpetrigen beziehungsweise Jod-Dämpfen.

J. W. Gibbs (1) vergleicht die Ergebnisse der Ihm bekannt gewordenen Bestimmungen von *Dampfdichten* der Untersalpetersäure, der Ameisensäure, der Essigsäure und des Phosphorperchlorids mit den von Ihm berechneten Werthen aus Gleichungen, welche die Beziehungen ausdrücken sollen zwischen Temperatur und Druck oder Volum und Menge der ineinander überführbaren Bestandtheile von Gasmischungen.

A. Terreil (2) bringt zur *Bestimmung des Schmelzpunkts* organischer Körper ein Theilchen der Substanz auf das Thermometergefäfs, hält das Thermometer soweit über eine Flamme, dafs es nur langsam steigt, beobachtet bei beginnendem Schmelzen die Temperatur und ebenso beim Wiedererstarren während des langsamen Erhaltens und wiederholt diesen Versuch mehrmals.

Th. Carnelley (3) zeigt, dafs je niedriger der *Schmelzpunkt der Elemente*, um so gröfser der *Ausdehnungscoëfficient* durch Wärme ist. Eine Ausnahme machen Arsen, Antimon, Wismuth, Tellur und Zinn.

J. Philipp (4) fand den *Erstarrungspunkt des Broms* zu — 7,2 und — 7,3°. Nicht gereinigtes käufliches Brom erstarrte bei — 9 bis — 10°. Durch 2 Proc. Jod wurde der Gefrierpunkt nur unwesentlich erhöht, dagegen wurde Brom von 3 bis 4 Proc. Chlorgehalt selbst bei — 15° noch nicht fest.

F. Paur (5) macht darauf aufmerksam, dafs, wie das Wismuth, so auch *das Zinn und das Blei beim Krystallisiren sich ausdehnen*, deren Blöcke auf dem geschmolzenen Metall schwimmen wie Eis auf Wasser. Die Veranlassung gab eine Notiz (6), wonach das Wismuth seine Eigenschaft Legirungen mit Zinn und Blei mittheilen solle, wie das häufige Springen

(1) Sill. Am. J. [3] **18**, 277 bis 293; 371 bis 387; Chem. News **40**, 222, 233, 282. — (2) Bull. soc. chim. [2] **31**, 155. — (3) Ber. 1879, 439. — (4) Ber. 1879, 1424; im Ausz. Dingl. pol. J. **232**, 492. — (5) Monit. scientif. [3] **9**, 800. — (6) Monit. scientif. [3] **9**, 682.

von Glasröhren mit aufgesaugter geschmolzener Legirung beim Erstarren der letzteren beweise.

M. Goldstein (1) entwickelt für die Berechnung der *Siedetemperatur der normalen Aethane* die Formel :

$$x = t + \frac{(K - 1)\,C}{K} + (K - 1)\,19,$$

worin x die gesuchte Siedetemperatur des Gliedes K, t die Siedetemperatur des ersten Gliedes bezeichnet und C für 380 eingesetzt wurde.

W. Städel und E. Hahn (2) geben die Beschreibung und Abbildung eines einfachen *Apparats zur Regulirung und Variirung des Luftdrucks bei Destillationen, Siedepunktsbestimmungen* u. s. w. Derselbe gestattet von Unterdruck zu Ueberdruck überzugehen ohne die Arbeit zu unterbrechen.

J. Denzel (3) stellt die seither angegebenen *Siedepunkte der Chlorbrom- und Bromsubstitutionsproducte des Aethans und Aethylens* zusammen. Durch den Austausch eines Chloratoms gegen ein Bromatom wird der Siedepunkt einer Verbindung um etwa 25° erhöht. Sonst wiederholen sich stets Differenzen von 80, 40 und 20°. Bei den Chlorbromsubstitutionsproducten des Aethans erhöht jedes eingetretene Bromatom den Siedepunkt um etwa 40°, so lange sich dasselbe an ein schon mit Halogen beladenes Kohlenstoffatom lagert oder lagern kann, andernfalls um 80°. Eine Ausnahme hiervon macht das erste Glied, indem das α-Chlorbromäthan um 73° höher siedet als das Chloräthan. Bei den Chlorbromäthylenen steigt der Siedepunkt für je ein weiteres Brom ohne Ausnahme um 80°. Diese Regelmäfsigkeiten kommen auch bei anderen Kohlenwasserstoffen vor.

L. Schreiner (4) hat die *Siedepunkte der Ester und Aetherester der Oxysäuren* (5) untersucht bei einem Druck von

(1) Ber. 1879, 689 (Corresp.), 857 (Corresp.); theilweise Bull. soc. chim. [2] **31**, 492. — (2) Ann. Chem. **195**, 218. — (3) Ann. Chem. **195**, 215. — (4) Ann. Chem. **197**, 1 bis 26; im Ausz. Ber. 1879, 179. — (5) Die Dichte derselben siehe in diesem JB. S. 47.

760 mm unter Benutzung des von Städel und Hahn (1) construirten Druckregulirungsapparats.

I. Glycolsäureverbindungen.

Aether:

		OH	CH_3	C_2H_5	C_3H_7
Ester	OH	—	178°	199°	?
	CH_3	151,2°	132,5°	152°	178°
	C_2H_5	160°	138,6°	158,4°	184,5°
	C_3H_7	170°	147°	166°	192°

II. Milchsäureverbindungen:

Aether:

		OH	CH_3	C_2H_5
Ester	OH	—	?	?
	CH_3	144,8°	?	?
	C_2H_5	154,5°	135,5°	155°

III. Buttersäureverbindungen:

α-Oxybutters. Aethyl	167°
Methoxybutters. Aethyl	148°
Aethoxybutters. Aethyl	168,5°
Oxisobutters. Aethyl	151° (2)
Aethoxisobutters. Aethyl	155° (3).

Sonach siedet der Methyläther eines Oxysäureesters um etwa 20° niedriger als dieser und liegt der Siedepunkt eines jeden Aethyläthers mit dem des entsprechenden Esters nahezu gleich hoch. Ferner steigt der Siedepunkt eines Aether-Esters bei Vergrößserung des alkoholischen Alkyls um CH_2, analog den Siedepunkten der sogenannten gemischten Aether der normalen Alkohole, um etwa 20°, bei gleicher Vergrößserung des sauren Alkyls aber nur um etwa 10°, während die Siedepunkte der Fettsäureester unter gleichen Umständen um ungefähr 20°

(1) Dieser JB. S. 56. — (2) Paul, Dissertation. Tübingen 1876. — (3) Waldbaur, Dissertation. Tübingen 1878.

steigen. — Die Salicylsäureverbindungen zeigen andere Siedepunktsverhältnisse als die erwähnten Oxysäureverbindungen, nämlich bei einem Druck von 732 mm :

Salicylsäureester :

Aether :

		OH	CH_3	C_2H_5
Ester	OH	—	—	—
	CH_3	217°	244 bis 246°	256 bis 257°
	C_2H_5	223°	246 „ 248°	258 „ 260°.

Neben gewissen Aehnlichkeiten erscheint die Thatsache, daſs der Siedepunkt eines Salicylsäureesters, wenn dieser in seinen Methyläther verwandelt wird, um ungefähr 27° steigt, dem Verhalten der übrigen Oxysäureester, sowie überhaupt allen Erfahrungsregeln gänzlich entgegengesetzt.

Th. Carnelley und W. C. Williams (1) haben von den nachverzeichneten Substanzen die *hochgelegenen Siedepunkte* nach dem früher (2) mitgetheilten Verfahren bestimmt. Columne I. enthält den Namen der Substanz; II. die zur Siedepunktsbestimmung angewandten Salze oder Metalle, deren Schmelzen im Dampfe der zu untersuchenden Substanz durch + und deren Nichtschmelzen durch — bezeichnet ist; III. giebt die Schmelzpunkte der Salze oder Metalle; IV. die Siedepunkte der Substanzen :

I. Substanz	II.	III.	IV. Siedepunkt
Palmitinsäure	+ KNO_3	339°	339 bis 359°
	— $KClO_3$	359	
Stearinsäure	+ KNO_3	339	359 bis 383
	+ $KClO_3$	359	
	— PbJ_2	383	
Selen	+ V_2O_5	658	676 bis 683
	+ $CaBr_2$	676	
	— RbBr	683	
	— Li_2CO_3	695	

(1) Chem. Soc. J. 35, 563 bis 567. — (2) JB. f. 1878, 36.

I. Substanz	II. Quecksilberthermometer	III.	IV. Siedepunkt
Tellurdichlorid	Quecksilberthermometer	—	327° (corr.)
Tellurtetrachlorid	+ $Tl_{12}V_{10}O_{31}$	408	414 bis 427
	+ $Tl_{12}V_{14}O_{41}$	414	
	$Ba(ClO_3)_2$ Halbschmelz.	427	
	— TlCl	451	
Zinnchlorid	+ $Ag_4P_2O_7$	585	617 bis 628
	+ $NaPO_3$	617	
	— NaJ	628	
	— $SrBr_2$	630	
Zinnbromid	+ $NaPO_3$	617	617 bis 634
	— Tl_2SO_4	632	
	— KJ	634	
Bleichlorid	+ Na_2SO_4	861	861 bis 1000
	— Ag	1000	
Cadmiumchlorid	+ Na_2SO_4	861	861 bis 1000
	— Ag	1000	
Natrium	+ Na_2CO_3	814	861 bis 1000
	+ Na_2SO_4	861	
	— Ag	1000	
Kalium	+ $CaCl_2$	719	719 bis 731
	— $2(Pb_2V_2O_7)PbO$	731	
	— KCl	734	
	— NaCl	772	
Wismuth	+ Ag	1000	1090 bis 1450
	+ Cu	1090	
	— Ni	1450	
Blei (rein)	+ Cu	1090	1450 bis 1600
	+ Ni	1450	
	— Fe	1500	
Zinn	+ Ag	1000	1450 bis 1600
	+ Cu	1090	
	+ Ni	1450	
	— Fe	1600	
Antimon	+ Cu	1090	1090 bis 1450
	— Ni	1450	

Nach Versuchen von A. Baudrimont (1) über die *Verdunstung des Wassers* unter dem Einfluſs der Sonnenstrahlung

(1) Compt. rend. 89, 41; Monit. scientif. [3] 9, 1074.

nach dem Durchgang durch gefärbte Gläser begünstigen die Verdunstung am wenigsten die grüne und die rothe Farbe, am meisten das gelbe und das farblose Glas. Die complementären Farben Blau und Orange übten fast den gleichen Einfluſs.

Alex. Müller (1) beschreibt unter dem Namen „*Xerometer*" eine Vorrichtung, mit welcher die nicht nur vom relativen Feuchtigkeitsgehalt sondern auch von den Bewegungen der Luft abhängige *Verdunstungsgeschwindigkeit* gemessen werden soll.

C. Liebermann (2) läſst die ohne Anwendung von Wärme gebotene *Verdunstung von Schwefelkohlenstoff, Aether, Chloroform, Benzol* zur Gewinnung in ihnen gelöster Substanzen, z. B. beim Umkrystallisiren von Chinon oder von Pentabromresorcin, in einem gewöhnlichen Exsiccator vor sich gehen, welcher statt mit Schwefelsäure mit Stücken möglichst niedrig schmelzenden *Paraffins*, am besten mit Rohparaffin, beschickt ist. Bei einigen Versuchen absorbirte das Paraffin sein gleiches Gewicht an Schwefelkohlenstoff in 4 bis 5 Stunden, an Aether in 8 bis 9 St., an Chloroform in 9 bis 11 St.; für Benzol ist der Vorgang beträchtlich langsamer. Die angewandten Lösungsmittel können durch Destillation der entstandenen Paraffinlösung leicht ganz rein wiedergewonnen werden.

L. Weber (3) und A. Weinhold (3) beschreiben Vorrichtungen zur *Destillation von Quecksilber*.

D. Gernez (4) macht Mittheilungen über die *Destillation von Flüssigkeiten* unter dem Einfluſs der *statischen Elektricität*. Die Flüssigkeit befand sich in den beiden Schenkeln eines umgekehrten und evacuirten U-förmigen Rohres, welches von zwei Platindrähten durchsetzt war, die mit den beiden Polen einer in Thätigkeit gesetzten Holtz'schen Maschine verbunden wurden. Es fand ein Uebergang von Flüssigkeit von der positiven Seite zur negativen statt und diese Destillation war kei-

(1) Arch. Pharm. [3] **15**, 19. — (2) Ber. 1879, 1294. — (3) Ann. Phys. Beibl. 1879, 854 u. 855 aus Carl's Rep. 1879, **15**, 52 u. 1. — (4) Compt. rend. **89**, 303, 348.

neswegs das Ergebnifs einer ungleichen Erwärmung der beiden von der Elektricität durchdrungenen Flüssigkeitsschichten, wie durch besondere Anordnungen und durch Wiederholung der Versuche in zweckentsprechend abgeänderter Form sich darthun liefs. Die festgestellte Destillation besteht fast ausschliefslich in einem Flüssigkeitstransport, welcher unter dem Einflufs der Elektricität den leitenden Wänden des Apparats entlang bewerkstelligt wird. Wiewohl der Flüssigkeitstransport nur bei benetzter Gefäfswand erfolgt, so liefs sich doch keine Beziehung auffinden zwischen den fortgeführten Flüssigkeitsmengen und den Capillarconstanten der Flüssigkeiten. Eine gewisse Uebereinstimmung besteht zwischen dem Sinne, in welchem die Erscheinung sich ändert und der Leitungsfähigkeit der Flüssigkeiten. Ohne Zweifel findet die Destillation nicht statt bei sehr schlecht leitenden Flüssigkeiten wie Chlorkohlenstoff und Schwefelkohlenstoff, Chloroform und Terpentinöl; aber wenn die Entladung übergeht, ist die Ueberführung um so reichlicher, je weniger gut die Flüssigkeit leitet. So wird alkoholhaltiges Wasser reichlicher übergeführt als reines Wasser und Alkohol 5- und 6mal rascher als destillirtes Wasser. Andererseits wird durch einen geringen Zusatz von Säuren, Alkalien oder Salzen zum Wasser die Ueberführungsgeschwindigkeit mitunter bis zu $^1/_{50}$ verringert. Unterwirft man der Einwirkung der Entladung eine homogene Mischung zweier Flüssigkeiten, so destilliren letztere in Verhältnissen, welche weder mit der Flüchtigkeit noch mit der Leitungsfähigkeit in Beziehung stehen. So führt aus einer Mischung von Alkohol und Wasser die Elektricität eine Flüssigkeit fort, welche weniger reich an Alkohol ist als der Rückstand.

T. E. Thorpe (1) fand, dafs eine *Mischung* gleicher Volume von *Kohlenstofftetrachlorid* vom Siedepunkt 76,6° und von *Methylalkohol* vom Siedepunkt 65,2° bei der *Destillation* 46,5 Proc. des Ganzen zwischen 55,6° und 55,9°, also nahe 10°

(1) Chem. Soc. J. 35, 544.

unter dem Siedepunkt des flüchtigeren Bestandtheils, übergehen liefs. Nach weiteren von C. C. Starling ausgeführten Versuchen mit einer Mischung von ungefähr 2 Gew.-Thl. Kohlenstofftetrachlorid und 1 Gew.-Thl. Methylalkohol geht in die ersten Fractionen des Destillats das Kohlenstofftetrachlorid in reichlichster Menge über, mit steigender Temperatur nimmt der Bruchtheil an Methylalkohol allmählich zu bis eventuell reiner Alkohol übergeht (1).

F. D. Brown (2) betrachtet bei der *fractionirten Destillation* zunächst den Fall, dafs die gemengten Substanzen *nicht mischbar* sind. Nachdem die Versuche von Magnus (3) und von Regnault (4) bewiesen haben, dafs die Dampfspannungen von Gemengen zweier Flüssigkeiten, welche keine merkliche auflösende Wirkung auf einander ausüben, gleich der Summe der Spannungen sind, welche die Dämpfe der Flüssigkeiten einzeln bei derselben Temperatur zeigen, mufs die Dampfspannung und folglich der Siedepunkt unabhängig vom Mengenverhältnifs der beiden zusammengebrachten Substanzen und bei ihm die Summe der Dampfspannungen gleich dem gegebenen Druck sein. Es fand nun Regnault (4) den Siedepunkt ziemlich höher, schrieb aber den Unterschied dem unregelmäfsigen Sieden zweier über einander geschichteter Flüssigkeiten zu. Pierre und Puchot (5) fanden, dafs Mischungen von Amylalkohol, von Butylalkohol, von Butyljodid und von Aethyljodid mit Wasser bei constanten Temperaturen sieden. Durch A. Naumann's (6) Versuche ist nicht nur mit Sicherheit bewiesen, dafs ein Gemenge zweier wechselseitig nicht löslichen Flüssigkeiten einen constanten Siedepunkt hat, sondern auch, dafs der Siedepunkt diejenige Temperatur ist, bei welcher die Summe der Dampfspannungen gleich dem Druck ist, bei welchem das Sieden vor sich geht. Das Hauptergebnifs der Naumann-

(1) Vgl. Berthelot, JB. f. 1868, 60. — (2) Chem. Soc. J. 35, 547 bis 562. — (3) Pogg. Ann. 38, 488. — (4) Mémoires de l'Académie de l'Instit. de France 26, 719; JB. f. 1863, 71. — (5) JB. f. 1871, 39; f. 1872, 38. — (6) JB. f. 1877, 59.

schen Versuche liegt in dem entscheidenden Nachweis, dafs das Verhältnifs der Anzahl der Moleküle der beiden Flüssigkeiten im Destillat constant und gleich ist dem Verhältnifs ihrer Dampfspannungen bei der Destillationstemperatur. Demnach kann man sich über die gemeinschaftliche Destillation nicht mischbarer Flüssigkeiten vollständig Rechenschaft ablegen. Was nun das Destilliren in allen Verhältnissen *mischbarer* Substanzen anlangt, welche zudem *keinerlei* Verbindung eingehen, so ist Brown zur Untersuchung desselben durch die Naumann'schen Versuchsergebnisse veranlafst worden, um zu sehen, ob dasselbe ebenfalls auf die Dampfspannungen bezogen werden könne. Er wählte Mischungen von Schwefelkohlenstoff und Benzol. Beide Körper lassen keine gegenseitige chemische Einwirkung vermuthen, sind von sehr verschiedener Dichte aber fast gleichem Molekulargewicht $CS_2 = 76$, $C_6H_6 = 78$. Das Gewichtsverhältnifs der beiden Flüssigkeiten in irgend einer Mischung wurde durch Dichtemessungen nach einem dem Sprengel'schen (1) ähnlichen Verfahren bestimmt. Die vorgängige Ermittelung der Dichte verschiedener Mischungen von bestimmtem Gehalt an beiden Flüssigkeiten ergab die nachverzeichneten Werthe :

Dichte von Benzol-Schwefelkohlenstoff-Mischungen:

Gewichtsproc. CS_2	Berechnete Dichte d bei 19,80°	Beobachtete Dichte D bei 19,80°	$\frac{d}{D}$
0,000	0,88034	0,88034	1,00000
12,634	0,91561	0,91307	1,00278
24,926	0,95274	0,94744	1,00559
39,419	1,00059	0,99354	1,00710
40,961	1,00596	0,99868	1,00729
50,388	1,04012	1,03126	1,00859
61,020	1,08158	1,07250	1,00842
65,387	1,09952	1,09132	1,00751
72,463	1,12996	1,12241	1,00673
79,805	1,16338	1,15700	1,00552
82,799	1,17758	1,17184	1,00490
94,673	1,23751	1,23459	1,00236
100,000	1,26642	1,26642	1,00000.

(1) JB. f. 1873, 27.

Die Vergleichung der Werthe der zweiten und dritten Columne ergiebt eine Ausdehnung der fraglichen Flüssigkeiten beim Mischen, welche für ungefähr gleiche Molekülzahlen am gröſsten ist. Die Hauptergebnisse bei den Destillationsversuchen sind in folgender Tabelle zusammengefaſst. Die aus den in Columne VI. verzeichneten Producten der Werthe der Columnen IV. und V. abgeleiteten Procente stimmen nicht mit den beobachteten der Columme III. überein. Wenn aber die Zahlen der Columne IV., statt mit den veränderlichen Verhältnissen der Columne V., mit der constanten Grösse 3,8 multiplicirt werden, so werden die aus diesen Producten abgeleiteten Procente nahe gleich den beobachteten der Columne III.

Destillation von Benzol-Schwefelkohlenstoff-Mischungen:

CS_2-Proc. in der Mischung I	Siedepunkt II	CS_2-Proc. im Dampf III	Molekülverhältniſs in der Mischung IV	Dampfspannungsverhältniſs beim Siedepunkt V	Product dieser Verhältnisse, IV . V VI	Der VI entsprechende CS_2-Proc. VII	Der IV . 3,8 entsprechende CS_2-Proc. VIII
0	80,2°	0,0	0,000	2,7008	0,0000	0,00	0,0
5	76,2	18,0	0,053	2,7519	0,1459	12,78	16,8
10	72,5	30,6	0,011	2,8013	0,3109	23,72	29,7
15	69,4	40,7	0,176	2,8489	0,5005	33,36	40,1
20	66,6	48,7	0,250	2,8845	0,7211	41,90	48,7
25	64,2	55,4	0,333	—	—	—	—
30	62,2	61,2	0,429	2,9511	1,2660	55,87	62,0
35	60,4	66,3	0,538	—	—	—	—
40	58,8	70,7	0,667	3,0058	2,0045	66,72	71,7
45	57,3	74,4	0,818	—	—	—	—
50	55,7	77,7	1,000	3,0568	3,0568	75,35	79,2
55	54,3	80,2	1,222	—	—	—	—
60	53,0	82,9	1,500	3,1043	4,6565	82,32	85,1
65	51,9	85,3	1,857	—	—	—	—
70	50,9	87,7	2,333	3,1421	7,3305	88,00	89,9
75	50,0	89,8	3,000	—	—	—	—
80	49,2	91,8	4,000	3,1741	12,6964	92,70	93,8
85	48,4	93,8	5,667	—	—	—	—
90	47,8	95,9	9,000	3,2014	28,8126	96,65	97,2
95	47,2	97,9	19,000	—	—	—	—
100	46,6	100,0	∞	3,2248	∞	100,00	100,0

G. F. Fitzgerald (1) sucht das von W. Thomson (2) bezüglich der *Dampfspannung* an gekrümmten Flüssigkeitsoberflächen erhaltene Ergebniss, wonach bei convexer Oberfläche die Dampfspannung größer und bei concaver kleiner ist als bei flacher, zu verknüpfen mit den gewöhnlichen Theorien der Verdampfung.

W. Sajotschewsky (3) hat die *Dampfspannungen gesättigter Dämpfe* bei hohen Temperaturen untersucht. Die Spannung der Flüssigkeitsdämpfe, welche bis zur Temperatur des absoluten Siedens, bis zur kritischen Temperatur, von dem von der Flüssigkeit und den Dämpfen erfüllten Raume unabhängig ist, wird oberhalb dieser Temperatur vom Raume bedingt; d. h. die Curven, welche das Gesetz der Abhängigkeit der Dampfspannung von der Temperatur ausdrücken, bei verschiedenen Mengen von Flüssigkeit in demselben Raume, fallen nur bis zur Temperatur des absoluten Siedens zusammen, weiter gehen sie auseinander, jedoch stetig, wenn man die genannte Temperatur passirt. Nachstehende Tabelle giebt die Temperatur des absoluten Siedens und die ihr entsprechenden Spannungen :

Dampfspannungen bei der kritischen Temperatur:

Namen der Flüssigkeit	Temperatur des absoluten Siedens	Dampfspannung in Atmosphären	
Aether	190,0°	36,9	
Schwefelkohlenstoff	271,8	74,7	
Schweflige Säure	155,4	78,9	
Alkohol	234,3	62,1	Nach C. de Latour ist die gesuchte Temperatur = 259 und die ihr entsprechende Spannung = 119 atm.
Chloräthyl	182,6	52,6	
Benzol	280,6	49,5	
Aceton	232,8	52,2	Beim längeren Experimentiren stieg die kritische Temperatur bis 237,5 u. die Dampfspannung bis 60 atm.
Essigsäureäthyläther	239,8	42,6	
Chloroform	260,6	54,9	
Ameisensäureäthyläther	230,0	48,7	
Essigsäuremethyläther	229,8	57,6	
Diäthylamin	220,0	38,7.	

(1) Phil. Mag. [5] 8, 382. — (2) JB. f. 1871, 21. — (3) Ann. Phys. Beibl. 1879, 741 bis 743 aus einem Auszug aus einer russischen Arbeit von Prof. Avenarius in Kiew.

Aus den unmittelbaren Beobachtungen wurden Curven aufgezeichnet, welchen die nachstehenden Werthe entnommen sind. Die bei Aether mit R bezeichneten Spannungen sind den Beobachtungsresultaten von Regnault entnommen:

Dampfspannungen:

Temperatur	Schweflige Säure	Chloräthyl	Schwefelkohlenstoff	Benzol	Alkohol	Aether
50°	8,43	—	—	—	—	1,66 R.
60	11,09	—	—	—	—	2,27 „
70	14,31	—	—	—	—	3,08 „
80	18,09	—	—	—	—	3,98 „
90	22,47	—	—	—	—	5,13 „
100	27,82	—	—	—	—	6,58 „
110	33,95	14,31	—	—	—	8,35 „
120	41,56	17,35	—	—	—	10,40 „
130	49,97	20,92	—	—	—	12,71 „
140	60,00	25,27	10,38	—	—	15,42 „
150	71,45	30,22	12,58	—	—	18,64 „
160	—	35,85	15,05	—	13,08	22,34 „
170	—	42,00	17,90	—	16,88	26,80 „
180	—	—	21,09	11,02	21,37	31,90 „
190	—	—	24,80	13,04	26,10	36,90 „
200	—	—	28,83	15,34	31,65	—
210	—	—	33,14	18,10	—	—
220	—	—	38,15	21,35	—	—
230	—	—	43,52	24,98	—	—
240	—	—	49,75	29,12	—	—
250	—	—	56,30	33,65	—	—
260	—	—	64,42	38,25	—	—
270	—	—	72,95	43,30	—	—

E. Pauchon (1) hat die *Dampfspannungen von Salzlösungen* bestimmt zwischen 0° und 50° und für jede Versuchsreihe die nachstehenden Coëfficienten der empirischen Formel

(1) Compt. rend. **89**, 752.

$d = a\varphi + b\varphi^2$ gegeben, worin d die auf die Gewichtseinheit des Salzes und die unveränderliche Menge von 100 Thl. Wasser bezogene Spannungsverminderung und φ die Maximalspannung des Wasserdampfs bei der nämlichen Temperatur bezeichnet. Der aufgeführte Salzgehalt bezieht sich auf 100 Thl. Wasser :

Salz	Gehalt der Lösung	a	b
Chlornatrium	27,07	0,00380	0,000051
	19,31	0,00371	0,000041
	15,15	0,00365	0,000031
Natriumnitrat	69,71	0,00291	0,000012
	55,02	0,00332	0,000016
	31,22	0,00338	0,0000199
	14,68	0,00341	0,0000231
Chlorkalium	24,39	0,00382	0,0000109
	18,27	0,00371	0,0000092
	11,68	0,00368	0,0000088
	6,25	0,00368	0,0000086
Kaliumnitrat	14,19	0,00165	0,0000398
	9,71	0,00152	0,0000314
	4,83	0,00148	0,0000275
Natriumsulfat + 10 aq	30,28	0,0029	0,0000021
	19,81	0,00295	0,0000024
	9,81	0,00298	0,0000026
Kaliumsulfat	10,11	0,00119	0,000005
	7,22	0,00112	0,000004
	3,28	0,00110	0,000004.

A. Winkelmann (1) hat eine Beziehung zwischen *Druck*, *Temperatur* und *Dichte* des *gesättigten Wasserdampfs* gefunden, welche nur zwei Constanten enthält und für den ganzen Bereich der Regnault'schen (2) Beobachtungen gilt. Bezeichnet t_n die Temperatur des gesättigten Wasserdampfs bei einem Druck von n atm, so hat man folgende Gleichung :

$$t_n = 200 \cdot n^{d_n \cdot c} - 100,$$

(1) Programm zur 61. Jahresfeier der Academie Hohenheim, 1879, S. 3 bis 36. — (2) Mémoires de l'Académie, 21.

wo d_n die Dichte des gesättigten Wasserdampfs bei dem Drucke von n atm, bezogen auf die Luft als Einheit, und c eine constante Zahl bedeutet, welche gleich 0,21706 ist.

G. Ansdell (1) hat, im Besitz einer Cailletet'schen (2) Pumpe zur Verflüssigung der Gase, die *Dampfspannungen, Dichten* und die *Zusammendrückbarkeit* des *flüssigen Acetylens* bestimmt :

Dampfspannungen des flüssigen Acetylens :

Ansdell Temperatur	Ansdell Druck	Cailletet Temperatur	Cailletet Druck
— 23,00°	11,01 atm		
— 10,00	17,06		
0,00	21,53	+ 1,0°	48 atm
+ 5,25	25,48	2,5	50
13,50	32,77	10,0	63
20,15	39,76	18,0	83
27,55	48,99	25,0	94
31,60	56,20	31,0	103.
36,00	65,36		
36,50	65,80		
36,90	67,96		

Dichten des flüssigen Acetylens :

Temperatur	Dichte	Temperatur	Dichte
— 7,00°	0,460	+ 20,60	0,413
— 3,00	0,456	26,25	0,404
0,00	0,451	30,00	0,397
+ 4,40	0,441	34,00	0,381
9,00	0,432	35,80	0,364.
16,40	0,420		

Aus den Zusammendrückungsversuchen wurden Curven construirt, aus welchen unter anderen folgende Tabelle sich ableitet :

(1) Chem. News 40, 136. — (2) JB. f. 1878, 42.

Zusammendrückungscoëfficienten des flüssigen Acetylens :

Temperatur	70 atm.	95 atm.	120 atm.	160 atm.
49,0° *)	—	0,00343	0,00169	0,00078
41,0 *)	—	0,00138	0,00099	0,00076
35,0	0,00171	0,00113	0,00078	0,00065
28,6	0,00122	0,00083	0,00072	0,00050
22,5	0,00079	0,00065	0,00057	0,00047
16,0	0,00066	0,00050	0,00049	0,00035
4,4	0,00047	0,00042	0,00034	0,00032
0,0	0,00041	0,00036	0,00025	0,00029.

*) Diese beiden Versuche sind oberhalb des kritischen Punkts.

Die Zusammendrückbarkeit des Aethylens scheint bei 16° und 40 atm ungefähr 7mal so grofs zu sein als die von Amagat (1) beobachtete des Benzols.

Ad. Wurtz (2) hat vor der Chemical Society einen vorwiegend geschichtlichen Vortrag (The Faraday Lecture) über die Constitution der Materie im *Gaszustand* gehalten.

L. Cailletet (3) hat in Fortsetzung Seiner (4) Untersuchungen über die *Zusammendrückbarkeit der Gase* einen einfachen Apparat hergerichtet, welcher die Herstellung und genaue Messung auch sehr hoher Drucke gestattet. Das Manometer besteht aus einer mit Quecksilber gefüllten Röhre von weichem Stahl von 3 mm innerem Durchmesser und etwa 250 m Länge, welche sich auf einem Holzcylinder von 2 m Durchmesser aufrollen oder durch Drehung des letzteren um eine verticale Axe in einen tiefen Schacht abwickeln läfst. Das untere Ende derselben ist an ein Rohr von ungefähr 1,5 m Länge und 22 mm innerem Durchmesser angefügt, welches das Piezometer mit dem zu untersuchenden Gas einschliefst. Für den *Stickstoff* wurden die nachverzeichneten Werthe erhalten unter Mitwirkung von Forquignon bei den Versuchen und von Bonnefoy bei den Berechnungen.

(1) JB. f. 1877, 72. — (2) Chem. Soc. J. 35, 1 bis 12. — (3) Compt. rend. 88, 61. — (4) JB. f. 1870, 52; f. 1877, 1097.

Zusammendrückbarkeit des *Stickstoffs* bei + 15° :

Druck P	Volum V	PV	Temperatur
39,359 m	207,93	8184	15,0°
44,264	184,20	8153	15,1
49,271	162,82	8022	15,1
49,566	161,85	8022	14,9
59,462	132,86	7900	15,0
64,366	123,53	7951	15,0
69,367	115,50	8011	15,0
74,330	108,86	8091	15,1
79,234	103,00	8162	15,1
84,388	97,97	8267	15,2
89,231	93,28	8323	15,2
99,188	86,06	8536	15,4
109,199	77,70	8484	15,6
114,119	76,69	8751	15,7
124,122	71,36	8857	16,0
144,241	62,16	8966	16,3
149,205	59,70	8907	16,5
154,224	58,18	8973	16,6
164,145	54,97	9023	16,8
174,100	52,79	9191	17,0
181,985	51,27	9330	17,2.

Auch E. H. Amagat (1) hat Seine (2) Versuche über die *Zusammendrückbarkeit der Gase* bei sehr hohen Drucken und zwar ebenfalls in einem Brunnenschachte fortgesetzt. Das dünne Manometerrohr, in welchem das Quecksilber in die Höhe gepumpt wurde, war zur Wahrung einer gleichmäfsigen Temperatur mit einem von Wasser durchflossenen Glasmantel umgeben und an eine zur Lüftung des Schachts dienende starke Eisenblechröhre befestigt. Die Versuche bei niederen Drucken wurden mit einer Säule der Wasserleitung von Lyon ausgeführt. Eine Versuchsreihe mit *Stickstoff* lieferte folgende Ergebnisse :

(1) Compt. rend. 88, 336; 89, 437. — (2) JB. f. 1869, 68; f. 1870, 54; f. 1871, 55; f. 1872, 40; f. 1876, 39; f. 1878, 48.

Druck P in m Quecksilber von 0°	Druck P in atm	Product PV	Temperatur des Wassermantels
96,698	127,223	51594	22,02°
128,296	168,684	52860	22,03
158,563	208,622	54214	22,01
190,855	251,127	55850	22,00
221,108	290,924	57796	22,00
252,353	332,039	59921	22,01
283,710	333,302	62708	22,00
327,388	420,773	65428	22,00.

Alle untersuchten Gase, mit Ausnahme des Wasserstoffs, zeigten ein Minimum des Products PV, welches nahe folgenden Quecksilberdrucken lag :

Stickstoff	50 m	Kohlenoxyd	50 m
Sauerstoff	100	Methylen	120
Luft	65	Aethylen	65

A. Handl (1) beschreibt und veranschaulicht durch eine Abbildung einen einfachen Apparat zur Erhaltung eines *constanten Gasdrucks*.

Ogier (2) hat mit Hülfe des Apparats von Cailletet (3) die *Verflüssigung des Siliciumwasserstoffs* bewerkstelligt :

Temperatur	Druck	Zustand
10°	200 bis 300 atm	Gas
0°	150 bis 200	„
— 1°	100	flüssig
— 5°	70	„
— 11°	50	„

Demnach liegt der *kritische Punkt* nahe bei 0°. Beträgt bei gewöhnlicher Temperatur der Druck über 50 atm, so bedingt die Abkühlung durch Ausdehnung die Bildung von dichtem Nebel und von auf den Glaswänden rieselnder Flüssigkeit.

R. A. Smith (4) macht unter Beziehung auf Seine (5) früheren Untersuchungen über die *Absorption von Gasen durch Kohle* jetzt auf folgende weitere Regelmäſsigkeiten aufmerksam :

(1) Wien. Acad. Ber. (2. Abth.) 78, 896. — (2) Compt. rend. 88, 236. — (3) JB. f. 1878, 42. — (4) Chem. News 39, 77; Lond. R. Soc. Proc. 28, 322. — (5) JB. f. 1868, 89.

Kohlenoxyd . . .	6 Volume	
Kohlensäure CO_2 . .	6 + 16	= 22
Sumpfgas CH_4 . . .	6 + 4	= 10
Stickoxyd NO . . .	8 + 4,66	= 12,66.

S. v. Wroblewski (1) zieht aus einer Experimentaluntersuchung über die Natur der *Absorption der Gase* folgende Schlüsse : 1) Das Henry-Dalton'sche Absorptionsgesetz für Flüssigkeiten und Gase gilt auch für Kautschuk und Gase. 2) Die Absorptionscoëfficienten des vulcanisirten Kautschuks sind lineare Functionen der Temperatur; für Kohlensäure und Stickstoffoxydul nehmen sie mit der Zunahme der Temperatur ab, der Absorptionscoëfficient für Wasserstoff nimmt dagegen zu. 3) Die Absorption von Stickstoffoxydul, Kohlensäure und Wasserstoff durch Kautschuk ist keine chemische Erscheinung, sondern ein rein physikalischer Vorgang. 4) Die Hypothese von Graham, nach welcher Gase, wenn sie vom Kautschuk absorbirt werden, in den flüssigen Zustand übergehen und als Flüssigkeiten im Kautschuk enthalten sind, ist falsch. 5) Die Gase behalten nach der Absorption ihren gasförmigen Zustand und sämmtliche sie als Gase charakterisirende Eigenschaften. 6) Die Gase verbreiten sich im Kautchuk nach den allgemein für absorbirende Substanzen gültigen Gesetzen der Wärmeleitung in festen Körpern. 7) Die Constante der Verbreitung eines Gases D für Stickstoffoxydul, Kohlensäure und Wasserstoff ist unabhängig von der chemischen Natur des Gases, ebenfalls von dem Absorptions- und Sättigungscoëfficienten. 8) Sie hängt nur von den physikalischen Eigenschaften des Gases und zwar von seinem specifischen Gewichte ab. Näherungsweise ist sie der Quadratwurzel aus diesem Gewichte umgekehrt proportional. Die Abweichung von dieser Relation besteht darin, daſs, ähnlich wie beim Graphit, die specifisch leichteren Gase bedeutend gröſsere Constanten D haben, als es diese Relation fordert. 9) Die Constante D bei Stickstoffoxydul und Koh-

(1) Ann. Phys. [2] 8, 29.

lensäure nimmt mit der Zunahme der Temperatur zu. 10) Sie ist für diese Gase bei 10° C. ungefähr 50mal kleiner als *D* für Kohlensäure im Wasser (1). 11) Eine Kautschukmembran ist als eine mit gasverdichtenden resp. gasverdünnenden Kräften ausgestattete poröse Platte aufzufassen, deren Porosität von derselben Ordnung ist wie beim Graphit. Die Bewegung des Gases findet durch die Poren des Kautschuks statt. 12) Aus den Versuchen von Graham läßt sich schließen, daß auch in den glühenden Metallen den leichteren Gasen eine größere Constante *D* zukommt.

P. Chappuis (2) hat die *Verdichtung der Gase auf Glasoberflächen* bestimmt nach dem Princip der von Magnus befolgten Methode, indem Er die Ausdehnung eines bestimmten Gasvolums, welches mit einer großen Glasoberfläche in Berührung war, unter constantem Drucke zwischen zwei genau bekannten Temperaturen maß und daraus das ursprüngliche Volum des Gases berechnete.

Von 1 qmm Glasoberfläche lösen sich ab unter normalem Druck beim Erwärmen :

von	0°	bis	180°	Wasserstoff	0,00027	cmm
„	„	„	„	Luft	0,00085	„
„	„	„	„	schweflige Säure	0,00059	„
„	„	„	„	Ammoniak	0,00083	„
„	0°	„	100°	Ammoniak	0,00147	„

O. Reynolds (3) fand, daß Temperaturverschiedenheit eine mächtige Ursache der *Transspiration von Gasen durch poröse Platten* ist. War Wasserstoff auf beiden Seiten einer porösen Platte und betrug der Druck auf der einen Seite 1 atm, so bedingte ein Temperaturunterschied von 160° F. (von 52° zu 212°) einen ständigen Drucküberschuß von 1 Zoll Quecksilber auf der heißeren Seite. Aus den mit verschiedenen Gasen und mit verschiedenen Platten erhaltenen verschiedenen Ergebnissen

(1) Siehe diesen JB. S. 75. — (2) Ann. Phys. [2] 8, 1 bis 29 und berichtigender Nachtrag das. 671 bis 675. — (3) Lond. R. Soc. Proc. 26, 304 bis 321.

schliefst Reynolds auf das Bestehen einer bestimmten Beziehung zwischen den Resultaten, den Dimensionen der Durchgänge und der Dichte des Gases, wodurch der experimentelle Beweis geliefert sei für die Ungleichmäfsigkeit der Gasstructur, d. h. dafür, dafs ein Gas nicht ein continuirliches Plenum darstelle, von welchem jeder Theil die gleichen Eigenschaften wie das Ganze besitze.

Lothar Meyer (1) hat Seine (2) Untersuchung über *Transspiration von Dämpfen* in einer ausführlichen Abhandlung mitgetheilt.

Durch Versuche über die *innere Reibung in einem Gemische von Kohlensäure und Wasserstoff* kam J. Puluj (3) zu folgendem Ergebnifs : Die Reibungsconstante eines Gemisches von Kohlensäure und Wasserstoff (und voraussichtlich auch aller chemisch nicht auf einander einwirkender Gase) ist nicht gröfser, beziehungsweise nicht kleiner, als die Reibungsconstante desjenigen Bestandtheils, welcher die gröfste, beziehungsweise die kleinste, innere Reibung besitzt. Gase mit gröfseren Molekulargewichten haben bei gleichen Mischungsverhältnissen einen gröfseren Einflufs auf den Werth der Reibungsconstante des Gasgemisches.

J. Puluj (4) hat auch (5) über die *Reibung der Dämpfe* Versuche angestellt. In der nachfolgenden Tabelle der erlangten Ergebnisse bedeutet ϱ die Dichte, η den Mittelwerth der Reibungsconstante bei der Temperatur t, η_0 die Reibungsconstante bezogen auf 0^0 unter der Annahme, dafs die Reibung aller Dämpfe der absoluten Temperatur direct proportional und ihr Ausdehnungscoëfficient = 0,0042 ist, μ_0 ist die Molekulargeschwindigkeit in Metern und l_0 die mittlere Weglänge in Centimetern, v ist das in entsprechender Weise berechnete Molekularvolum, wie diefs für die von Graham auf ihre

(1) Ann. Phys. [2] 7, 497 bis 535. — (2) JB. f. 1878, 44. — (3) Wien. Acad. Ber. (2. Abth.) 79, 97 bis 113. — (4) Wien. Acad. Ber. (2. Abth.) 78, 279 bis 310. — (5) JB. f. 1876, 44.

Reibung untersuchten Stoffe von Lothar Meyer (1) und von Alex. Naumann (1) geschehen ist.

Gas oder Dampf	ϱ	t	η	η_0	μ	l_0	v
Luft	1,0000	16,7°	0,0001830	0,0001750	485,0	0,0000082	—
Wasserstoff H_2	0,0692	21,1	915	870	1841,0	151	1
Wasser H_2O	0,6230	16,7	967	904	613,5	58	4,9
Schwefelkohlenstoff CS_2	2,631	16,9	990	924	298,3	29	14,0
Chloroform $CHCl_3$	4,138	17,4	1029	959	238,1	24	18,6
Alkohol C_2H_5OH	1,593	16,8	885	827	382,9	33	11,3
Aceton C_3H_6O	2,008	18,0	780	725	341,8	26	16,4
Benzol C_6H_6	2,695	16,8	759	709	295,4	22	21,2
Aether $C_4H_{10}O$	2,562	16,0	729	683	303,1	22	21,6

S. v. Wroblewski (2) hat die Abhängigkeit der Constante der *Verbreitung der Gase in einer Flüssigkeit* von der Zähigkeit der letzteren untersucht, nachdem Er (3) früher die Gesetze, nach welchen sich die Gase in den absorbirenden Substanzen verbreiten, festgestellt und die Constante D $\left(\text{von der Dimension } \frac{\text{Quadratcentimeter}}{\text{Secunde}}\right)$ für die Diffusion der Kohlensäure im reinen Wasser zu $0{,}00002459 \frac{\text{qcm}}{\text{sec}}$ ermittelt hatte bei einer Zähigkeit des Wassers von etwa $0{,}012 \frac{\text{g}}{\text{cm-sec}}$, wenn für letztere der Coëfficient der inneren Reibung als Maſs gilt. Aendert man durch Auflösung eines Körpers, z. B. von Glycerin, in Wasser die Zähigkeit der Flüssigkeit, so ändert sich damit gleichzeitig ihr Absorptionscoëfficient für das zu untersuchende Gas und dem entsprechend auch der Sättigungscoëfficient. Eine Aenderung des letzteren um 40 bis 50 Proc. übte aber keinen merklichen Einfluſs auf den Werth von D. Das Gesetz der Abhängigkeit der Constante D von der Zähigkeit der Lösung ist kein einfaches. Nimmt man als Maſs der Zähigkeit den Coëfficienten der inneren Reibung an, so findet man,

(1) JB. f. 1867, 87. — (2) Ann. Phys. [2] 7, 11 bis 23. — (3) JB. f. 1877, 65; f. 1878, 46.

dafs die Constante *D*, wenn die Zähigkeit der Lösung bedeutend geändert wird, viel langsamer abnimmt als die Zähigkeit wächst. Nach den Versuchen mit Glycerinlösungen in Wasser hatte eine etwa 10fache Vergröſserung der Zähigkeit der Flüssigkeit nur eine etwa 5- oder 6fache Verkleinerung des Werthes der Constante *D* zur Folge und konnte durch das Wachsen der Zähigkeit des Mediums, in welchem die Verbreitung des Gases stattfindet, diese Constante nicht beliebig klein gemacht werden. Bei dieser Gelegenheit bemerkt Wroblewski, dafs Stefan früher (1) die Abhängigkeit der Diffusionsconstanten bei den absorbirenden Substanzen von dem Absorptionscoëfficienten vorherzusagen sich berechtigt glaubte, diese Behauptung aber jüngst (2) stillschweigend zurückgezogen habe. Zugleich erklärt Wroblewski den Umstand, dafs der von Stefan (3) ermittelte Zahlenwerth der Constanten *D* für Kohlensäure im Wasser um 27 Proc. unter der von Ihm bezeichneten unteren Grenze bleibt, durch die Untersuchungsmethode und das Berechnungsverfahren Stefan's.

J. B. Hannay und J. Hogarth (4) haben hinsichtlich der *Auflöslichkeit von festen Körpern in Gasen* beobachtet, dafs Lösungsmittel, wie Methyl- und Aethylalkohol, Aether, Schwefelkohlenstoff, Kohlenstofftetrachlorid, Paraffine und Olefine, auch beim Erhitzen über ihren kritischen Punkt gelöste feste Körper, wie Schwefel, Chloride, Bromide und Jodide der Metalle, und organische Substanzen, wie Chlorophyll und Anilinfarben, nicht ausscheiden. Durch plötzliche Verringerung des Drucks schlägt sich der feste Körper als Schnee im Gas oder als Reif auf dem Glas nieder, wird aber immer wieder leicht durch das Gas aufgelöst bei Zunahme des Drucks. Diese Erscheinung läſst sich sehr leicht beobachten an einer Lösung von Kaliumjodid in absolutem Alkohol.

(1) JB. f. 1871, 54. — (2) JB. f. 1878, 46, 50. — (3) JB. f. 1878, 49. — (4) Chem. News 40, 256; Lond. R. Soc. Proc. 30, 324.

R. J. Southworth (1) sucht darzuthun, dafs das *Volum von Salzlösungen* um den Betrag aller in den Salzen enthaltenen Wassermoleküle das Volum des ursprünglichen Lösungswassers übertrifft.

E. Bourgoin (2) macht bezüglich der *Löslichkeit* der *Benzoësäure* und der *Salicylsäure*, welche Ost (3) geringer gefunden hat als Er (4), auf die von Ihm angewandten Vorsichtsmafsregeln besonders aufmerksam.

G. v. Bechi (5) hat die *Löslichkeit* einiger *Theerbestandtheile* in *Toluol* und *Alkohol* bestimmt mit dem Löslichkeitsapparat von V. Meyer. Die angewandten Substanzen wurden nach bekannten Methoden gereinigt. Nur das Anthracen wurde aus ganz reinem Anthrachinon durch Glühen mit Zinkstaub, Entfernen des noch beigemengten Anthrachinons durch wiederholtes Erwärmen mit Zinkstaub und verdünnter Natronlauge und Umkrystallisiren aus Benzol dargestellt. In die folgende Tabelle ist aufser den Theerbestandtheilen auch das Anthrachinon mit aufgenommen worden :

	100 Thl. Toluol lösen		100 Thl. absoluter Alkohol lösen	
	in der Kälte	beim Siedep. des Wassers	in der Kälte	beim Siedepunkt des Alkohols
Naphtalin	31,94 Thl. b. 16,5°	in allen Verhältnissen	5,29 Thl. bei 15°	in allen Verhältnissen
Anthracen	0,92 „ „ 16,5°	12,94 Thl.	0,076 „ „ 16	0,83 Thl.
Phenanthren	33,02 „ „ 16,5°	in allen Verhältnissen	2,62 „ „ 16	10,08 Thl.
Pyren	16,54 „ „ 18°	sehr löslich	1,37 „ „ 16	3,08 Thl.
Chrysen	0,24 „ „ 18°	5,39 Thl.	0,097 „ „ 16	0,17 Thl.
Carbazol	0,55 „ „ 16,5°	5,46 Thl.	0,92 „ „ 14	3,88 Thl.
Phenylnaphtylcarbazol $C_{16}H_{11}N$	kaum löslich	0,39-0,57 Thl.	kaum löslich	0,25 Thl.
Anthrachinon	0,19 Thl. bei 15°	2,56 Thl.	0,05 Thl. bei 18°	2,249 Thl.

(1) Sill. Am. J. [3] 17, 399; im Ausz. Ann. Phys. Beibl. 1879, 846. — (2) Bull. soc. chim. [2] 32, 390. — (3) JB. f. 1878, 59. — (4) JB. f. 1878, 58 und ferner Bull. soc. chim. [2] 31, 53 bis 64. — (5) Ber. 1879, 1976.

Ch. Soret (1) hat Versuche angestellt über das *Concentrationsgleichgewicht* zwischen zwei *verschieden erwärmten* Theilen einer ursprünglich homogenen *Salzlösung,* und zwar mit *Kaliumnitrat* und mit *Natriumchlorid.* Aus denselben geht hervor, dafs die beiden Salze sich in dem kälteren Theil auf Kosten des wärmeren zu concentriren streben und dafs diese Wirkung mit der ursprünglichen Concentration rasch zunimmt, obwohl sie ziemlich gering ist unter der Voraussetzung, dafs nach etwa 24 Stunden das Gleichgewicht erreicht sei.

E. P. Venable (2) hat Lösungen von *Natriumalaun* und *Kaliumalaun* in verchiedenen Verhältnissen bis zu 25 Mol. des ersteren auf 1 Mol. des letzteren gemischt und der freiwilligen Verdunstung überlassen. Es zeigte sich keine Tendenz zur Bildung des Doppelsalzes $\left.\begin{matrix}K\\Na\end{matrix}\right\}Al_2(SO_4)_4$, $24\,H_2O$, sondern es schieden sich isomorphe Mischungen in verschiedenen Verhältnissen aus, wobei durch die geringere Löslichkeit des Kaliumalauns dieses Salz relativ vorherrschte. Venable macht auch Angaben über die durch die Gegenwart des Natriumalauns verringerte *Löslichkeit des Kalialauns.*

Bezüglich des Verhaltens *übersättigter Lösungen* hält J. G. Grenfell (3) Seine (4) Ergebnisse gegenüber C. Tomlinson (5) aufrecht und hebt besonders hervor, dafs beim Zutritt der Luft die Verdunstung von Wasser oder die Absorption desselben durch mit eingeführte Substanzen eine wesentliche Rolle spiele, indem dadurch ausgeschiedene Krystallpartikelchen die weitere plötzliche Krystallisation der Lösung veranlassen könnten. — In anderweitigen Mittheilungen bespricht C. Tomlinson (6) wiederholt die Wirkung fester Nuclei (7).

J. M. Thomson (8) hat die Krystallisation erregende Wirkung isomorpher Salze in beiderseitig *übersättigten Lösungen*

(1) Arch. ph. nat. [3] **2**, 48 bis 61. — (2) Chem. News **40**, 198. — (3) Chem. News **39**, 16, 141. — (4) JB. f. 1876, 48. — (5) JB. f. 1877, 79; Chem. News **39**, 110. — (6) Lond. R. Soc. Proc. **29**, 24, 326. — (7) JB. f. 1870, 44; f. 1873, 44. — (8) Chem. Soc. J. **35**, 196.

untersucht und auch einige Versuche mit übersättigten Lösungen gemischter Salze angestellt. Bezüglich der plötzlichen Erregung der Krystallisation übersättigter Lösungen bestehen zwei Hauptanschauungen. Nach der einen, unter deren Vertretern sich die Namen Ziz, Gernez, Violette, Dubrunfaut, Lecoq de Boisbaudran und Liversidge finden, wird die Krystallisation eingeleitet durch das Eindringen eines Partikelchens des nämlichen Salzes; nach der anderen, deren Hauptträger Tomlinson ist, kann eine rein physikalische Ursache, wie die Gegenwart fettiger oder öliger Substanz u. dergl. die Krystallisation einleiten. Nach den Untersuchungen von Thomson wirkte z. B. eine übersättigte Lösung von $MgSO_4, 7\,H_2O$ auf übersättigte Lösungen von $ZnSO_4, 7\,H_2O$; $NiSO_4, 7\,H_2O$; $CoSO_4, 7\,H_2O$; $FeSO_4, 7\,H_2O$; $MgSO_4, 7\,H_2O$; $NiSO_4, 6\,H_2O$; $FeSO_4, x\,H_2O$; $CoSO_4, x\,H_2O$; aber nicht auf solche von $MgK_2(SO_4)_2, 6\,H_2O$; $Na_2SO_4, 10\,H_2O$; $Na_2S_2O_3, 5\,H_2O$; NaCl. Oder es wirkte eine übersättigte Lösung von Na_2SO_4, $10\,H_2O$ auf solche von $Na_2SeO_4, 10\,H_2O$; $Na_2CrO_4, 10\,H_2O$; aber nicht auf solche von $MgSO_4, 7\,H_2O$; Na_2SeO_4; $Na_2S_2O_3, 5\,H_2O$; $Na_2HPO_4, 10\,H_2O$; KCl; NaCl; $KClO_3$; $NaJ, 4\,H_2O$. Durch diese und andere Versuche hat Thomson die Untersuchungen von Gernez (1) erweitert und bestätigt, wonach wahrhaft isomorphe Körper als Krystallisation erregende Nuclei beim Einbringen in übersättigte Lösungen wirken. Die Uebereinstimmung in der Form allein macht jedoch nicht activ, sondern es ist auch die gleiche chemische Structur erforderlich, wie die negativen Ergebnisse mit achtseitigen Krystallen von Magneteisen und Würfeln von Eisen-Pyriten gegenüber Alaunlösungen zeigten. Soweit Mischungen untersucht wurden, ergaben sich zwei Reihen von Resultaten : A. Besteht die Mischung aus zwei nicht isomorphen Salzen, so kann plötzliche Krystallisation des zu dem Nucleus gehörigen Körpers allein oder im Uebergewicht eintreten; oder es wächst der Nucleus langsam in der Lösung durch Ausscheidung des gleichartigen

(1) JB. f. 1866, 29.

Körpers. B. Besteht die Mischung aus zwei isomorphen Salzen, so kann plötzliche Krystallisation beider Salze augenscheinlich im Verhältnifs ihres Vorhandenseins in der Lösung erfolgen; oder es wächst der Nucleus langsam durch Ausscheidung des weniger löslichen Salzes.

Bezüglich der *Diffusion der Flüssigkeiten* kommt J. Stefan (1) durch Discussion der nach den *optischen Methoden* ausgeführten Beobachtungen (2) zu dem Ergebnifs, dafs dieselben mit aufserordentlichen Fehlern behaftet sind. Während z. B. aus den Versuchen A. Fick's (3) zu ersehen ist und auffallender noch die Versuche Graham's (4) es lehren, dafs die Geschwindigkeit der Diffusion mit steigender Temperatur rasch zunimmt, zeigen diefs die Versuche von Johannisjanz (5) nicht, sondern man könnte aus denselben eher die entgegengesetzte Folgerung ziehen. Stefan hat nun durch besondere Versuche nachgewiesen, dafs das parallelepipedische Gefäfs mit den zwei in einander diffundirenden Flüssigkeiten wie ein Prisma sich verhält, dessen brechende Kante an der oberen Seite des Gefäfses sich befindet und zugleich jede der zwei Hälften des Gefäfses wie eine Cylinderlinse wirkt. Dieses Verhalten der Flüssigkeit hat seinen Grund in der von unten nach oben abnehmenden Dichte. Demnach ist die Voraussetzung, auf welche die optischen Beobachtungsmethoden der Diffusionserscheinungen gegründet worden sind, unrichtig, nämlich die Annahme, dafs ein horizontaler Lichtstrahl, welcher auf eine von einer verticalen Wand begrenzte Flüssigkeit fällt, sich in dieser auch dann noch in horizontaler Richtung fortpflanze, wenn die Flüssigkeit im Zustande der Diffusion, also im Zustande einer von unten nach oben continuirlich abnehmenden Dichte sich befindet.

In einer folgenden Abhandlung über die Berechnung der Graham'schen (6) Versuche untersucht J. Stefan (7), ob die Resultate

(1) Wien. Acad. Ber. (2. Abth.) **78**, 957 bis 975; im Ausz. Phil. Mag. [5] **7**, 74. — (2) JB. f. 1866, 71; f. 1867, 95; f. 1877, 80. — (3) JB. f. 1855, 7. — (4) JB. f. 1850, 15; f. 1851, 7; f. 1861, 62. — (5) JB. f. 1877, 80. — (6) JB. f. 1850, 15; f. 1851, 7; f. 1861, 62. — (7) Wien. Acad. Ber. (2. Abth.) **79**, 161 bis 214; im Ausz. Phil. Mag. [5] **7**, 295.

dieser Versuche mit den Gesetzen in Einklang stehen, welche sich für die beobachteten Vorgänge aus der zuerst von Fourier für die Verbreitung der Wärme durch Leitung aufgestellten und dann von A. Fick (1) zur Berechnung der Diffusionserscheinungen angewendeten Gleichung ergeben. Wiewohl nun die Versuche von Graham durch Strömungen, theils durch Temperaturunterschiede hervorgerufene und mehr noch beim Herausheben der Flüssigkeit nicht zu vermeidende, fehlerhaft sein können, so hat doch Puluj an einer Reihe von Beispielen, in welchen neben den von Graham in drei Versuchen gefundenen Salzgehalten der einzelnen Schichten die berechneten angeführt sind, auch die nahe Uebereinstimmung von Beobachtung und Rechnung zeigen können.

H. F. Weber (2) hat Untersuchungen über das *Elementargesetz der Hydrodiffusion* mitgetheilt. Die Messung der Concentration der Zinksulfatlösungen wurde auf die Messung einer elektromotorischen Kraft zurückgeführt und dabei zwei wesentlich verschiedene Untersuchungsformen benutzt, deren zweite nur eine Flüssigkeitslamelle zwischen Zinkplatten zur Anwendung bringt und die Untersuchung binnen weniger Stunden zum Abschluſs zu bringen gestattet. Nach der ersteren Methode, welche wie alle bisher benutzten eine verhältniſsmäſsig lange Beobachtungszeit verlangt, wurde die Diffusion zwischen Zinksulfatlösungen von einerseits 0,3182 g und andererseits 0,1520 g wasserfreiem Salz in 1 ccm beobachtet, während 12 Tagen bei nur äuſserst wenig und sehr langsam schwankender Temperatur, und als Werth der Fick'schen (3) Diffusionsconstante k = 0,1849 $\left[\frac{cm^2}{Tag^1}\right]$ für die mittlere Temperatur 9,5° gefunden. Nach der zweiten Methode wurde der Zwischenraum zwischen den beiden Zinkplatten mit einer Zinksulfatlösung von 0,3120 g wasserfreiem Salz in 1 ccm gefüllt, ein genau constant erhaltener galvanischer

(1) JB. f. 1855, 7. — (2) Separatabdruck aus der Vierteljahrsschr. der Züricher naturforsch. Ges. 1879, 42 Seiten; Ann. Phys. [2] 7, 469 bis 487 und 536 bis 552. — (3) JB. f. 1855, 7.

Strom in der Richtung von unten nach oben durchgeleitet bis die durch denselben hervorgerufenen Concentrationsänderungen und der hierdurch entwickelte Diffusionsstrom, welcher die Wirkung des galvanischen Stroms auszugleichen sucht, einen genau angebbaren stationären Zustand der Concentrationsvertheilung zwischen den beiden Zinkelektroden angestrebt hatten. Dann wurde der Strom plötzlich unterbrochen und der Verlauf der nunmehr alleinigen Wirkung der Diffusion mit Hülfe der elektromotorischen Kraft, welche die variabeln Concentrationen der Grenzschichten an den beiden Zinkplatten erzeugen, untersucht, indem von 2 zu 2 Minuten das Diffusionsgefäfs in den Kreis eines empfindlichen Galvanometers eingeschaltet wurde. Hiernach ergab sich $k = 0{,}2404 \left[\frac{cm^2}{Tag^1}\right]$ für die Temperatur 18,4°. Ferner ging aus den Beobachtungsreihen bei den Temperaturen 1,20°; 18,55° und 44,70° hervor, dafs die Diffusionsgröfse k innerhalb des Temperaturintervalls 0° bis 45° in nahezu linearer Weise mit der Temperatur wächst; den Beobachtungen entspricht ziemlich gut die Relation : $k = 0{,}1187\ (1 + 0{,}0557\ t)$. Für die Temperatur 9,5° ergiebt diese Beziehung den Werth $k = 0{,}1815$, während die nach der ersten Versuchsmethode bei dieser Temperatur ausgeführte Versuchsreihe 0,1849 ergab. Besondere Versuche nach der zweiten Methode mit Lösungen von 0,214 und 0,318 g wasserfreiem Salz in 1 ccm zeigten, dafs die Diffusionsgröfse k nicht unabhängig von der Concentration ist, sondern mit steigender Concentration sehr langsam abnimmt. In der Theorie der Diffusion ist also das Fick'sche (1) Elementargesetz in derselben Weise zu corrigiren wie in der Theorie der Wärmeleitung das von Fourier aufgestellte Elementargesetz; wie dort die Gröfse der inneren Wärmeleitung langsam mit steigender Temperatur abnimmt, so sinkt hier die Diffusionsgröfse mit wachsender Concentration allmählich auf kleinere Werthe.

(1) JB. f. 1855, 7.

A. Kossel (1) hat in Fortsetzung Seiner (2) Versuche über die chemische Wirkung der *Diffusion* beobachtet, dafs von den Verbindungen des *Natriums mit der Phosphorsäure* das Na_3PO_4 in wässeriger Lösung durch Diffusion zersetzt wird, während für Na_2HPO_4 eine solche Zersetzung sich mit Sicherheit nicht nachweisen liefs (3). Wie Kossel erwähnt ist die experimentelle Behandlung derselben Aufgabe bereits auf thermochemischem Wege versucht worden. Graham (3), Thomsen (4) und Berthelot (5) fanden, dafs in wässeriger Lösung bei der Vereinigung von 1 At. Natrium mit 1 Mol. NaH_2PO_4 eine geringere Menge von Wärme entsteht als bei der Vereinigung von 1 At. Natrium mit 1 Mol. H_3PO_4; am geringsten ist die Wärmeentwicklung bei der Vereinigung von 1 At. Natrium mit 1 Mol. Na_2HPO_4. Berthelot und Louguinine (6) zeigten ferner, dafs bei der Verdünnung einer Lösung von Na_3PO_4 eine nicht unbeträchtliche Menge Wärme gebunden wird, es gelang Ihnen jedoch nicht, diese Absorption auch bei der Verdünnung einer Lösung von Na_2HPO_4 zu beobachten. Nach Kossel ergiebt sich keine unmittelbare Anwendung der Untersuchung über die chemischen Wirkungen der Diffusion auf die Vorgänge innerhalb des Organismus, da das lebendige Protoplasma der Drüsenzelle nicht als eine Membran betrachtet werden kann, sondern sogar die Widerstandsfähigkeit gegen Imbibition als ein Symptom des Lebens betrachtet werden darf. Maly's (7) „fein gestimmter Diffusionsvorgang“ sei ebenso räthselhaft wie „elective Fähigkeit“.

J. M. van Bemmelen (8) hat zur Beurtheilung des Zustands der *Alkaliphosphate in Lösungen Diffusions*versuche angestellt. Vom Salze Na_3PO_4 liefsen 20 Moleküle in Milligrammen, welche in 100 ccm Wasser gelöst waren, aus dem Dialysator das Natron gegen 1000 ccm Wasser schneller diffundiren unter Bildung einer Menge von Na_2HPO_4. Das saure Salz NaH_2PO_4,

(1) Zeitschr. physiol. Chem. 3, 207. — (2) JB. f. 1878, 61. — (3) Ann. chim. phys. 1845, [3] 13, 216. — (4) JB. f. 1870, 119, 123. — (5) JB. f. 1875 69. — (6) JB. f. 1875, 69. — (7) Siehe diesen JB. S. 85. — (8) Ber. 1879, 1675.

40 Mol. in 100 ccm Wasser gelöst, blieb unverändert. Auch bei Na_2HPO_4, 5 Mol. Salz in 100 ccm Wasser gelöst, konnte keine Dissociation nachgewiesen werden, da sich im Diffusat nach $^1/_4$ Stunde, nach $^1/_2$ Stunde und nach 1 Stunde stets 1 At. P auf 2 At. Na vorfand, wie im Dialysator nach $^1/_4$ Stunde eine gleiche Anzahl von Atomen Phosphor und Salz. Das Natriumammoniumphosphat $NaH(NH_4)PO_4$ blieb ebenfalls unverändert, eine kleine Dissociation des Ammoniaks ausgenommen, wie die Ammonsalze ja alle eine gröfsere oder kleinere Dissociation zeigen, welche Dibbits (1) mittelst Durchführung eines Wasserstoffstroms bei Temperaturen von 0° bis 50° bestimmt hat. Bemmelen weist auf die Uebereinstimmung Seiner Ergebnisse mit denjenigen von Kossel (2) hin.

J. M. van Bemmelen theilt Versuche von P. H. B. Ingenhoes (3) mit über das Bestehen von *Doppelsalzen in Lösungen*. Es zeigte sich, dafs Baryumacetonitrat, Calciumacetochlorür und Baryumformionitrat wie ein Gemisch je zweier Salze *diffundiren*, so z. B. das Baryumacetonitrat in dem Verhältnifs von 1 Mol. Acetat zu 1,34 Mol. Wasser. Es bestehen also diese Doppelsalze nicht in verdünnter Lösung; sie diffundiren in Wasser wie getrennte Salze. Das Resultat stimmt mit den Diffusionsversuchen über Alaune, über Kaliummagnesiumsulfat, Kaliumzinksulfat, Kaliumkupfersulfat, Kaliumferrosulfat und die Doppelchlorüre von Zinnchlorid mit Chlorkalium und Chlorammonium (4). Favre und Valson (5) haben die Nichtexistenz der Alaune in Lösung bewiesen aus Versuchen über die Wärmeentwicklung, Berthelot (6) die theilweise Zersetzung von saurem Kaliumsulfat durch Wasser, Favre und Valson (7) die gänzliche Zersetzung des Kupferkaliumsulfats auch durch Dichtigkeitsbestimmungen.

(1) JB. f. 1872, 28; f. 1873, 114. — (2) Dieser JB. S. 83. — (3) Ber. 1879, 1678 bis 1684. — (4) N. van der Wal, Inauguraldissertation; Leiden 1869. — (5) JB. f. 1872, 83. — (6) JB. f. 1872, 85. — (7) JB. f. 1873, 91; f. 1872, 76 u. 78.

F. Hinteregger (1) giebt *Diffusions*versuche an Lösungen *sauer reagirender Salzgemische.* Nach den bis jetzt vorliegenden Versuchen scheint es sich ziemlich allgemein zu zeigen, dafs die Säuren und sauren Salze schneller diffundiren als die neutralen Salze, so dafs das Verhältnifs von Base zu Säure im Diffusat ein anderes wird als es in der ursprünglichen Flüssigkeit war. Maly (2) sucht hiernach die Bildung saurer Flüssigkeiten resp. Secrete aus nicht sauren oder auch aus alkalisch reagirenden Mutterflüssigkeiten zu erklären. Mehrere solcher Beobachtungen sind schon in den Arbeiten Graham's (3) enthalten; so diffundirt z. B. Schwefelsäure schneller als Magnesiumsulfat, Salzsäure schneller als Kochsalz, Salpetersäure schneller als salpetersaures Natron. Aehnliche Versuche hat Posch (4) mit Gemischen von Mono- und Dinatriumphosphat angestellt, welche im Allgemeinen ein rascheres Diffundiren des sauren Phosphats ergaben. Sehr zahlreiche Bestimmungen der relativen Diffusionscoëfficienten bei gleichzeitiger Diffusion von zwei Salzen hat Marignac (5) angestellt, wonach in den Verbindungen die einzelnen Basen und Säuren dieselbe Reihenfolge der Diffusibilität behaupten wie im freien Zustande. Hierin läge eigentlich schon die Lösung der Frage über das relative Diffusionsvermögen der Salze zu dem der in ihnen enthaltenen Säuren im freien Zustande, denn der Wasserstoff steht allen Metallen voran. Aber gerade der Versuche mit Säuren sind sehr wenige und Gemische von freien Säuren und sauren Salzen oder von sauren und neutralen Salzen sind gar nicht untersucht worden, eben so wenig organische Säuren. Nach Hinteregger's Versuchen mit *Kaliumsulfaten und Schwefelsäure,* mit Lösungen von saurem Sulfat und Schwefelsäure und von neutralem Sulfat und saurem Sulfat, diffundirt freie Schwefelsäure schneller als das saure Sulfat und letzteres schneller als das neutrale Sulfat. Auch für die *Oxalsäure* gilt eine schnellere Diffusion als für die Alkali-

(1) Ber. 1879, 1619 bis 1626. — (2) JB. f. 1876, 59; f. 1877, 982. — (3) JB. f. 1850, 15; f. 1851, 7. — (4) JB. f. 1876, 58. — (5) JB. f. 1874, 37.

oxalate, wenn man nur die Gefäßsdiffusionsversuche in Betracht zieht, da gewisse Salze, wie die Oxalate und Phosphate, bei längerer Einwirkung die Membran in ihrem Dichtezustand zu ändern scheinen. Bei Versuchen mit Mischungen von *Mono-* und *Dinatriumphosphat* ging in den meisten Fällen NaH_2PO_4 viel rascher durch die Membran als Na_2HPO_4. Dagegen diffundirte die freie *Hippursäure* stets langsamer als das beigemischte *Natriumhippurat*. Uebereinstimmend mit den Versuchen von Marignac diffundirt also in den meisten Fällen die Säure schneller als die Base. Doch können auch Störungen vorkommen, wie die Versuche mit den Phosphaten gezeigt haben. Das ganz entgegengesetzte Verhalten des Gemenges von freier Hippursäure und Natriumhippurat scheint in der so verschiedenen Löslichkeit der beiden Körper seinen Grund zu haben.

Nach Versuchen von Aug. Wijkander (1) über die *Reibung der Flüssigkeiten* liefsen Gemische von Essigsäure und Wasser, von Anilin und Benzin, von Aether und Chloroform, von Aether und Schwefelkohlenstoff, von Aether und Alkohol, von Benzin und Alkohol kein einfaches Gesetz für die Abhängigkeit des Reibungscoëfficienten des Gemisches von denen der Bestandtheile ableiten. Eine graphische Darstellung der Beobachtungen, bei der als Abscisse der Gehalt, als Ordinate der Reibungscoëfficient benutzt ist, läfst unmittelbar erkennen, dafs letzterer nie eine lineare Function des Gehalts ist; die Reibung ist im Allgemeinen kleiner als wenn diefs der Fall wäre. Bei den Gemischen von Aether mit Chloroform und Schwefelkohlenstoff besitzen die betreffenden Curven Inflexionspunkte.

C. Marangoni (2) hat über die *Oberflächenelasticität* der Flüssigkeiten neue Versuche angestellt, um einige Einwendungen von Plateau (3) zu widerlegen. Messungen der Elasticität der Oberflächen ergaben in mg auf den mm:

(1) Ann. Phys. Beibl. 1879, 8 bis 11 aus Lunds. Physiogr. Sällsk. Jubelskrift, 22 pp. 1878. — (2) Ann. Phys. Beibl. 1879, 842 bis 846 aus N. Cim. 1878 [3] 3, 50 bis 68, 97 bis 115, 192 bis 212. — (3) JB. f. 1878, 25.

Quecksilber mit Zink vermengt	. . . .	51,5
„ gereinigt, mit Schwefelsäure an der Oberfläche	. .	0,5
„ eben filtrirt, rein	. . . .	0,05
„ „ „ „, nach 24stündigem Stehen	. . . .	42,2
Englisches Blei, eben geschmolzen	. . . .	61,6
„ „, nach starkem Erhitzen	. . . .	88,2
„ „, mit einer Schicht geschmolzenen Colophoniums	.	0,05
Saponinlösung frisch ($^1/_{80}$)	. . . .	1,68
„ nach einem Monat	. . . .	3,71
„ viermal filtrirt	. . . .	0,76
„ mit $^1/_4$ Lösung von schwefels. Kupferammoniak	.	0,083
„ bei 0°	. . . .	1,27
„ „ 10°	. . . .	0,76
„ „ 50°	. . . .	0,008
Albuminlösung in $^1/_{10}$ Wasser bei 0°	. . . .	0,50
„ „ 10°	. . . .	0,23
Lösung von Marseiller Seife $^1/_{80}$ bei 0°	. . . .	0,08
„ „ „ 10°	. . . .	0,05

Die wässerigen Lösungen sind alle „pomfoligene" (von πομφολυξ Blase und γεννάω ich erzeuge), d. h. sie können am Ende eines Rohrs Blasen bilden. Je kleiner die Elasticität ist, um so sicherer und um so gröſsere Blasen bilden sich, ist sie aber Null, so hört die Blasenbildung auf. Die blasenbildenden Lösungen besitzen daher neben der Oberflächenelasticität noch eine *Oberflächenplasticität,* d. h. die Fähigkeit sich auszudehnen ohne zu zerreiſsen und sich zusammenzuziehen ohne Falten zu bilden. Nach Marangoni ist die Wirkung der Aenderung der Spannung äuſserst klein, der einer Verunreinigung indessen sehr groſs. Daher dürfe man nicht Blasen aus Seifenwasser und ähnlichen Flüssigkeiten zur Untersuchung und Demonstration der Capillaritätsphänomene benutzen. Hauptursachen für die Verunreinigungen seien bei den Metallen die Bildung von Oxydschichten, bei den blasenbildenden Flüssigkeiten die wahrscheinlich eintretende Bildung einer Art Schleier in Folge der Verdunstung, in der sich die nur scheinbar gelösten Substanzen ablagern.

W. Alexejeff (1) hat bezüglich der *molekularen Spannung*

(1) Ber. 1879, 2172 (Corresp.).

an der Grenze zweier Flüssigkeiten gefunden, dafs dieselbe bei Phenol und Wasser, deren Löslichkeit mit der Temperatur zunimmt und welche bei 84⁰ in jedem Verhältnifs mischbar sind, mit dem Steigen der Temperatur abnimmt und bei 84⁰ vollständig verschwindet. Diese Beobachtung steht in Einklang mit Quincke's (1) Schlufsfolgerungen und widerspricht Dupré's Voraussetzung.

R. Pribram und Al. Handl (2) haben eine Untersuchung veröffentlicht über die *specifische Zähigkeit der Flüssigkeiten* und ihre Beziehung zur *chemischen Constitution.* Für eine grofse Anzahl von Flüssigkeiten sind die Durchflufszeiten durch Capillarröhren bei verschiedenen Temperaturen aufgeführt. Die in beschränktem Mafse hervortretenden Beziehungen derselben zur chemischen Zusammensetzung mögen erst später erörtert werden, nach Vollendung weiterer in Aussicht gestellter diefsbezüglicher Versuche.

J. B. Hannay (3) hat den Ausflufs von äquivalente Mengen enthaltenden *Salzlösungen* durch Capillarröhren untersucht (4). Er hat für denselben den Ausdruck „Mikrorheosis" gewählt statt des sonst gebräuchlichen „Transspiration" und nennt den Apparat „Mikrorheometer". Jedes Element und jedes Säureradical hat einen eigenen Werth, der sich auf alle seine Verbindungen überträgt. So zeigen alle Salze des Kaliums und des Natriums mit den nämlichen Säuren einen constanten Unterschied. Je gröfser der Verbindungswerth eines Elements ist, um so rascher ist sein Durchflufs; so zeigt Kalium einen höheren Betrag als Natrium, Baryum einen höheren als Strontium, Strontium einen höheren als Calcium u. s. f.

E. W. Hilgard (5) bespricht die *Flockenbildung kleiner Partikelchen,* d. h. die Bildung von Aggregaten derselben, wenn sie in Flüssigkeiten eintauchen.

(1) JB. f. 1870, 34. — (2) Wien. Acad. Ber. (2. Abth.) **78**, 113 bis 164. — (3) Lond. R. Soc. Proc. **28**, 279. — (4) Vgl. JB. f. 1875, 34. — (5) Sill. Am. J. [3] **17**, 205 bis 214.

K. R. Koch (1) bestimmt die *Elasticitätscoëfficienten* aus der Biegung kurzer Stäbchen nach der schon von Fizeau (2) zu anderen Zwecken benutzten Methode der Messung der Veränderung des Abstandes zweier Punkte vermittelst der Newton-schen Interferenzstreifen.

J. Klemencic (3) theilt Beobachtungen über die *elastische Nachwirkung* am *Glase* in Stabform hinsichtlich der Torsion und der Biegung mit.

F. Neesen (4) hält die Erscheinungsweise bei der früher von Ihm (5) bearbeiteten Torsionsnachwirkung für complicirter als die bei der Nachwirkung bei Längsdehnung und hat deshalb Versuche über die *elastische Nachwirkung* bei Längsdehnung eines Kautschukfadens angestellt. Aus den Beobachtungen konnte bis jetzt ein endgiltiges Gesetz nicht abgeleitet werden. Die Nachwirkung wächst mit der Dauer der Belastung in ziemlich grofsem Mafse. Mit steigender Temperatur wird die Nachwirkung gröfser (6).

Thermisch-chemische Untersuchungen.

O. J. Lodge (7) versucht eine systematische Classification der verschiedenen Formen der *Energie*.

O. E. Meyer (8) widerlegt die Einwände Boltzmann's (9) gegen einen von Ihm (10) gelieferten einfachen neuen Beweis des Maxwell'schen Gesetzes für das *Gleichgewicht von Gasmolekülen*, durch welches die Vertheilung der lebendigen Kräfte

(1) Ann. Phys. [2] 5, 251; im Ausz. Jahrb. Min. 1879, 882. — (2) Vgl. JB. f. 1865, 20. — (3) Wien. Acad. Ber. (2. Abth.) 78, 481 bis 499. — (4) Ann. Phys. [2] 7, 460 bis 469. — (5) JB. f. 1875, 5. — (6) Vgl. Kohlrausch, JB. f. 1875, 4. — (7) Phil. Mag. [5] 8, 277 bis 286. — (8) Ann. Phys. [2] 7, 317 bis 321. — (9) In der ersten im JB. f. 1878, 64 angeführten Abhandlung. — (10) O. E. Meyer, kinetische Theorie der Gase 1877, S. 262.

auf die Moleküle eines im Gleichgewichte befindlichen Gases angegeben wird. L. Boltzmann (1) entgegnet.

L. Boltzmann (2) giebt Erörterungen und mathematische Entwicklungen über die Beziehung der Diffusionsphänomene der Gase zum *zweiten Hauptsatze* der mechanischen Wärmetheorie.

R. Pictet (3) definirt die *Temperatur* als die mittlere Länge der *Wärmeschwingung* der Körpermoleküle und sucht folgende Sätze zu erweisen : Je höher der Schmelzpunkt eines festen Körpers liegt um so kürzer sind die Molekularschwingungen. Das Product der Schwingungslängen durch die Schmelztemperaturen mufs eine für alle festen Körper constante Zahl sein. Indem Derselbe auch die Flüssigkeiten betrachtet, unter Berücksichtigung von Ausdehnung, Wärmecapacität, Atomgewicht, Siedepunkt, kommt Er zu dem Schlufs, dafs bei Auffassung der Temperatur als einer Wärmeschwingungslänge sich eine einfache Beziehung ergebe zwischen Atomgewicht, Ausdehnung und Temperatur der Zustandsänderungen.

M. Jüllig (4) behandelt die Theorie der *Metallthermometer*. Er berechnet die Art der Deformation aus den Dimensionen der Metallstreifen im Anfangszustande, den Elasticitäts- und Ausdehnungscoëfficienten der combinirten Metalle und der Temperaturänderung.

E. Debrun (5) erläutert das Princip eines *Elektrocapillarthermometers*.

F. D. Brown (6) beschreibt Vorrichtungen zur Erhaltung *constanter Drucke und Temperaturen*.

F. Fischer (7) beschreibt einen durch eine Abbildung veranschaulichten Apparat zur *Bestimmung der Verbrennungswärme*.

F. Stohmann (8) hebt die Fehler hervor, welche dem

(1) Ann. Phys. [2] 8, 653 bis 655. — (2) Wien. Acad. Ber. (2. Abth.) 78, 733 bis 763. — (3) Compt. rend. 88, 855, 1315; theilweise Phil. Mag. [5] 7, 445. — (4) Wien. Acad. Ber. (2. Abth.) 79, 349 bis 374. — (5) Compt. rend. 89, 755. — (6) Phil. Mag. [5] 7, 411 bis 417. — (7) Ber. 1879, 1694. — (8) J. pr. Chem. [2] 19, 115 bis 142.

von Frankland (1) zur *Ermittelung der Verbrennungswärme* der menschlichen Nahrungsmittel durch Verbrennung mit chlorsaurem Kali eingeschlagenen Verfahren anhaften, und hat gemeinsam mit Spindler und v. Rechenberg zur Ueberwindung derselben das *Calorimeter* und die Methode entsprechend abgeändert. Die Verflüchtigung von zu verbrennenden Körpern wie Oxalsäure oder Bernsteinsäure, sowie die Bildung von Nitroverbindungen bei der Verbrennung von Harnstoff und Hippursäure wird vermieden, indem man dem zu verbrennenden Körper eine bestimmte Menge von Naphtalin, Anthracen oder irgend einer Substanz von hohem aber bekanntem Wärmewerth zufügt. Es werden dadurch jene Verbindungen auf ihre Entzündungstemperatur gebracht und verbrennen dann geradeauf zu Kohlensäure und Wasser oder Kohlensäure, Wasser und Stickstoff.

S. Henrichsen (2) hat die *specifische Wärme des Wassers* (3) untersucht. Die Erwärmung wurde mittelst Wasserdampf, Alkoholdampf und für die niederen Temperaturen durch Wasserheizung bewerkstelligt und zu den Untersuchungen das Bunsen'sche Eiscalorimeter benutzt. Aus den Beobachtungen ergab sich die wahre Wärmecapacität des Wassers bei t^0: $c_t = 1 + 0{,}0003156\,t + 0{,}000004045\,t^2$.

N. Beketoff (4) fand die *Wärmecapacität des Wasserstoffs in seiner Legirung mit Palladium* zu 5,88. Dieser Werth drückt zugleich die Molekularwärme aus und kann in Folge der Versuchsbedingungen jedenfalls nur kleiner als die wirkliche Wärmecapacität sein.

J. Donath (5) hat die *specifische Wärme des Uranoxydoxyduls* mittelst des Bunsen'schen Eiscalorimeters bestimmt. Das Oxyduloxyd wurde aus reinem essigsaurem Uranoxyd dargestellt. Nach der Reduction im Wasserstoffstrom zu Oxydul gaben 1,30675 g dieses Oxyduls nach dem Behandeln mit Sal-

(1) JB. f. 1866, 732. — (2) Ann. Phys. [2] 8, 83 bis 92. — (3) Vgl. JB. f. 1869, 92; f. 1877, 94. — (4) Ber. 1879, 686 bis 688 (Corresp.); Bull. soc. chim. [2] 31, 197 (Corresp.). — (5) Ber. 1879, 742.

petersäure und Glühen 1,35525 g Oxydoxydul statt der berechneten 1,358 g. Die specifische Wärme des Oxydoxyduls wurde gefunden im Mittel zu 0,07979. Setzt man die durchschnittliche specifische Wärme des Sauerstoffs in den starren Verbindungen = 0,25, dann berechnet sich die *spec. Wärme des Urans* zu 0,0497. Das Product dieser Gröſse in 120 als *Atomgewicht des Urans* giebt die Atomwärme 5,96. Für das Atomgewicht 120 statt des seither angenommenen 180 (1) spricht noch die Einfachheit der chemischen Formeln :

	Ur = 120	Ur = 180
Oxydul (schwarzes, eigentlich dunkelbraunes Oxyd)	UrO . . .	Ur_2O_2
Oxyduloxyd (grünes Oxyd)	Ur_3O_4 . .	UrO_2
Oxyd (gelbes Oxyd)	Ur_2O_3 . .	Ur_4O_9.

Für Ur = 120 liegt die Molekularwärme von $Ur_3O_4 = 3,596 + 4 . 4 = 33,9$ innerhalb der Werthe für die übrigen Oxyduloxyde :

	Spec. Wärme		Molekularwärme
Fe_3O_4, Magneteisenstein	0,1641	.	38,1 (Neumann)
	0,1678	.	38,9 (Regnault)
	0,156	.	36,2 (Kopp)
Ur_3O_4, Uranoxydoxydul	0,0798	.	33,9
$Mg_{1/2}Fe_{1/2}Cr_{3/2}Al_{1/2}O_4$, Chromeisenstein .	0,159	.	31,2 (Kopp)
$MgAl_2O_4$, Spinell	0,194	.	27,7 (Kopp).

Schlieſslich fügt Donath noch einige Bemerkungen über das Bunsen'sche (2) Eiscalorimeter hinzu.

J. Violle (3) giebt folgende *Schmelzpunkte von Metallen* :

Silber	954°	Palladium	1500°
Gold	1035	Platin	1775
Kupfer	1054	Iridium	1950.

Dieselben wurden durch Einbringung des geschmolzenen Metalls in ein Calorimeter bestimmt unter der Annahme, daſs die für niedrigere Temperaturen ermittelte Wärmecapacität auch bis

(1) Siehe JB. f. 1870, 14. — (2) JB. f. 1870, 80. — (3) Compt. rend. 89, 702; Phil. Mag. [5] 9, 501.

zum Schmelzpunkt Geltung habe (1). Die *spec. Wärme des Iridiums* wurde bis zu 1400° ermittelt, sie wird ausgedrückt durch die Formel $C_0^t = 0{,}0317 + 0{,}000006\,t$; die spec. *Wärme des Golds* ist 0,0324 nach Regnault zwischen 0 und 100°, und noch fast dieselbe bei 600°, wird 0,0345 bei 900° und 0,0352 bei 1020°.

Nach Versuchen von Marie Stamo (2) über die *specifische Wärme des Wassers* darf deren Aenderung schon zwischen 15 und 30° nicht vernachlässigt werden, da dieselbe bei 30° schon von 1 auf 1,0376 ansteigt.

L. Pfaundler (3) hat Versuche von Baumgartner über die *specifische Wärme des Wassers* mitgetheilt, wonach $C_t = 1 + 0{,}000307\,t$. Die wahre specifische Wärme bei 100°, jene bei 0° = 1 gesetzt, ist nach

Regnault's	Versuchen	und	Regnault's	Berechnung	1,0130
"	"	"	Bosscha's	"	1,0220
v. Münchhausen's	"	"	Wüllner's	"	1,0302
Baumgartner's	"	"	Pfaundler's	"	1,0307
S. Henrichsen	"	"	Henrichsen's	"	1,0720
Jamin u. Amaury's	"	"	Jamin u. Amaury's	"	1,1220
Marie Stamo's	"	"	Marie Stamo's	"	1,1255.

H. Hammerl (4) hat die *specifische Wärme von Chlorwasserstofflösungen* bestimmt, und zwar der concentrirteren zur Vermeidung jedes Verlustes von Chlorwasserstoffgas durch Erwärmung zwischen den Grenzen — 12° und + 12°, der verdünnten wie gewöhnlich durch Abkühlung zwischen den Grenzen + 30° und + 12° :

(1) Siehe Violle, JB. f. 1877, 95. — (2) Ann. Phys. Beibl. 1879, 344 bis 346 aus Inauguraldissertation, Zürich 1877. — (3) Ann. Phys. [2] **8**, 648 bis 653. — (4) Compt. rend. **89**, 902.

Chlorwasserstoff in 100 g Lösung	Moleküle H_2O auf 1 Mol. HCl	Molekulargewicht $HCl + nH_2O$	Spec. Wärme aus der Erwärmung	Spec. Wärme aus der Abkühlung	Wasserwerth von 1 ccm Lösung	Molekularwärme C	Molekularwärme des Wassers nH_2O C'	Unterschied C' — C
32,37	4,23	112,7	0,6260	—	0,727	70,7	76,2	5,5
28,18	5,20	130,2	0,6602	—	0,752	85,95	93,7	7,75
25,37	5,96	143,8	0,6797	—	0,765	97,75	107,35	9,6
23,82	6,49	153,3	0,6868	0,6895	0,769	105,45	116,8	11,35
18,30	9,05	199,4	0,7436	0,7502	0,814	148,95	162,95	14,0
12,50	14,19	291,9	0,8076	0,8132	0,860	236,6	255,5	18,9
6,53	29,02	558,8	—	0,8983	0,925	501,95	522,35	20,4
4,8	47,67	894,5	—	0,9310	0,950	832,8	858,1	25,3.

Die von Marignac (1) aus Seinen Untersuchungen verdünnter Chlorwasserstofflösungen für die Molekularwärme berechnete Formel :

$$C = 18\,n - 28{,}93 + \frac{140}{n} - \frac{268}{n^2}$$

ist nicht auf concentrirte Lösungen anwendbar. Daher hat sie Hammerl in die allgemein anwendbare abgeändert :

$$C = 18\,n - 28{,}93 + \frac{151{,}8}{n} - \frac{242{,}1}{n^2}.$$

O. Petersson (2) fand in Gemeinschaft mit E. Hedelius durch Einsenkung eines Stücks Schmiedeeisen von constanter Temperatur, etwa 26°, in gewogene Mengen von Wasser und von Quecksilber und Beobachtung der Temperaturerhöhungen die *specifische Wärme des Quecksilbers* zwischen 0° und 5° zu 0,033266, während Regnault 0,03332 zwischen etwa 15° und 100°, Dulong und Petit 0,0330 zwischen 0° und 100° und 0,0350 zwischen 0° und 300° beobachtet hatten. Zwischen 5° und 36° wurde 0,033299 gefunden, während Winkelmann (3) eine Abnahme der specifischen Wärme mit erhöhter Temperatur ableitete. — Mit der so bekannten specifischen Wärme des

(1) JB. f. 1870, 106. — (2) Ber. 1879, 1718 (Corresp.). — (3) JB. f. 1876, 67.

Quecksilbers um 0° wurde vermittelst des Quecksilbercalorimeters die *Erstarrungswärme des Wassers* bei Temperaturen unter 0° gefunden, wenn man dieselbe bei 0° nach Regnault zu 79,15 setzt, bei — 2,80° zu 77,85, bei — 6,62° zu 75,94. — Nach demselben Verfahren wurde die *Erstarrungswärme* der *Ameisensäure* bei etwa + 7,5° zu 57,38 oder auf das Molekül (46) bezogen zu 2639 cal und diejenige der Essigsäure bei etwa 16,5° zu 43,66 oder auf das Molekül (60) bezogen zu 2618 cal gefunden.

Berthelot (1) fand die Schmelzwärme von 1 Mol. *Glycerin* $C_3H_8O_3$ = 92 g zu — 3910 cal aus dem Unterschied der Wärmewirkungen beim Auflösen gleicher Gewichte einerseits von festem, gegen 17° schmelzendem, Glycerin von 13° und andererseits von flüssigem, überschmolzenem Glycerin von 13°. In ähnlicher Weise wurde die *Wärmecapacität* des flüssigen Glycerins abgeleitet aus den Wärmewirkungen beim Auflösen bestimmter Mengen, welche auf verschiedene Temperaturen ererwärmt waren,

	spec. Wärme	Molekularwärme
zwischen 14° und 100°	0,591	54,4
„ 16° „ 179°	0,646	59,4
„ 20° „ 195°	0,665	61,1.

Eine 1-procentige Glycerinlösung zeigte eine specifische Wärme von etwa 1,008.

H. Willotte (2) kommt durch theoretische Betrachtungen über das *Gesetz von* Dulong und Petit zu dem Schlufs, dafs für alle Körper — feste, flüssige, gasförmige und dampfförmige — das Product $\frac{AC}{n}$ das nämliche ist, worin A eine dem chemischen Molekül proportionale Gewichtsmenge, C die absolute Wärmecapacität, n die Anzahl Moleküle der einfachen Körper bezeichnet, welche zur Bildung eines Moleküls des zusammengesetzten Körpers zusammentreten.

(1) Compt. rend. **92**, 120; Bull. soc. chim. [2] **32**, 387; Ann. chim. phys. [5] **18**, 386. — (2) Compt. rend. **92**, 540, 568.

H. F. Wiebe (1) zeigt im Anschlufs an Seine (2) frühere Mittheilung, dafs für eine Reihe von Körpern diejenige *Wärmemenge*, welche nöthig ist, um bei constantem Druck von 1 atm gleiche Volume derselben vom *Schmelzpunkt* bis zum *Siedepunkt* zu erwärmen, zu ihrem umgekehrten absoluten, auf das Atomvolum bezogenen, Ansdehnungscoëfficienten in demselben constanten Verhältnifs steht. Bezeichnet d die Dichte, a das Atomgewicht, α den cubischen Ausdehnungscoëfficienten, c die specifische Wärme, wenn flüssiges Wasser als Einheit dient, s den Siedepunkt und σ den Schmelzpunkt eines Körpers, so besteht die durch die folgenden Beispiele erläuterte *wärmemechanische Beziehung* :

Element	d	a	α	c	σ	s	$\frac{\frac{d}{\alpha . a}}{c . d (s - \sigma)} = 2$
S	2,04	31,98	0,0002670	0,1710	113,6	447	$\frac{238,9}{116,3} = 2,05$
Se	4,60	78,00	0,0001696	0,0801	217	700	$\frac{358,5}{177,97} = 2,02$
P	2,30	30,96	0,0003556	0,1900	44,5	278	$\frac{208,9}{102,4} = 2,04$
Hg	13,965	199,8	0,0001882	0,0333	—40	355,8	$\frac{361,6}{179,2} = 2,02$

Nach weiteren Betrachtungen von Wiebe (3) über die *absolute Ausdehnung der flüssigen und starren Körper* sind die Temperaturintervalle vom sogenannten absoluten Nullpunkt bis zum Schmelzpunkt und von diesem bis zum Siedepunkt unter sich in Bezug auf die Wärmeausdehnung gleichwerthig.

C. Niven (4) behandelt mathematisch die *Wärmeleitung in Rotationsellipsoïden*.

E. Jannetaz (5) erläutert eine weitere Verbesserung

(1) Ber. 1879, 788. — (2) JB. f. 1878, 69. — (3) Ber. 1879, 1761; Chem. News 40, 154. — (4) Lond. R. Soc. Proc. 29, 98. — (5) Zeitschr. Kryst. 3, 637 aus Bull. de la soc. minéralogique 1878, Mai, p. 19.

Seines bereits früher (1) beschriebenen Apparats zur Ausführung genauer Messungen der *Wärmeleitungsfähigkeit* nach der Senarmont'schen Methode, welcher auf der Anwendung eines durch den galvanischen Strom ins Glühen gebrachten Drahtes statt der durch eine Flamme erhitzten Spitze beruht.

O. J. Lodge (2) entwickelt Gleichungen für die Bestimmung der Aenderung der *Wärmeleitung der Metalle* mit der Temperatur.

J. T. Bottomley (3) fand die *Wärmeleitungsfähigkeit des Wassers* zu 0,0022 bis 0,00245 für 1 qcm in 1 Sec.

W. Beetz (4) hat das *Wärmeleitungsvermögen der Flüssigkeiten* mit einem von Kundt (5) für Gase angewandten Apparat untersucht und die folgenden relativen Werthe gefunden :

Zwischen 8 und 14° :

Quecksilber	1066	Benzin	409
Schwefelkohlenstoff	513	Schwefelsäure	376
Chloroform	468	Alkohol	360
Aether	465	Glycerin	340
Wasser	413	Olivenöl	266.

Zwischen 36 und 28° :

Quecksilber	1310	Alkohol	580
Schwefelkohlenstoff	738	Schwefelsäure	451
Wasser	662	Glycerin	386
Chloroform	648	Olivenöl	308.
Benzin	593		

Zwischen 8 und 14° :

	Spec. Gew.	
Zinkchlorid	1,132	436
Natriumchlorid	1,200	433
Calciumchlorid	1,345	431
Natriumchlorid	1,110	427.

(1) In der im JB. f. 1873, 2 angeführten Abhandlung. — (2) Phil. Mag. [5] **8**, 198, 251, 380, 510; bezüglich der Berichtigung eines eingeschlichenen Versehens ist zunächst S. 510 zu beachten. — (3) Lond. R. Soc. Proc. **28**, 462. — (4) Ann. Phys. [2] **7**, 435 bis 460. — (5) JB. f. 1877, 98.

Zwischen 8 und 14°:

	Spec. Gew.	
Kupferchlorid	1,255	425
Calciumchlorid	1,128	424
Kupfernitrat	1,187	423
Eisenchlorid	1,126	421
Ammoniumkupfersulfat . .	1,086	415
Wasser	—	413
Zinkchlorid	1,310	410
Verdünnte Schwefelsäure .	1,083	409
Kupferchlorid	1,125	407
Kupfernitrat	1,455	404
Verdünnte Schwefelsäure .	1,496	404
Eisenchlorid	1,244	389
Zinkchlorid	1,870	370
Glycerinlösung	1,125	363.

Zwischen 36 und 28°:

	Spec. Gew.	
Natriumchlorid	1,110	668
Kupferchlorid	1,125	666
Wasser	—	662
Kupfernitrat	1,197	662
Alaune	1,046	660
Zinkchlorid	1,182	660
Ammoniumkupfersulfat . .	1,086	659
Eisenchlorid	1,126	658
Zinkchlorid	1,310	656
Natriumchlorid	1,200	649
Verdünnte Schwefelsäure .	1,083	615
Calciumchlorid	1,128	606
Kupferchlorid	1,258	566
Kupfernitrat	1,455	563
Eisenchlorid	1,496	556
Calciumchlorid	1,345	550
Verdünnte Schwefelsäure .	1,496	524
Glycerinlösung	1,125	484
Zinkchlorid	1,870	445.

Zwischen 6 und 14°:

	Spec. Gew.	
Schwefelkohlenstoff . . .	1,272	513
Aether	0,724	465.

Zwischen 6 und 14° :

	Spec. Gew.	
Alkohol u. Schwefelkohlenstoff	1,257	386
Alkohol	0,804	360
Kupferchlorid in Alkohol .	0,828	344
Eisenchlorid in Aether . .	0,981	327
Kupferchlorid in Alkohol .	0,892	326
Eisenchlorid in Alkohol . .	0,893	322.

Zwischen 36 und 28° :

Schwefelkohlenstoff . . .	1,272	738
Alkohol u. Schwefelkohlenstoff	1,257	655
Alkohol	0,804	570
Kupferchlorid in Alkohol .	0,828	553
Eisenchlorid in Alkohol . .	0,893	531
Kupferchlorid in Alkohol .	0,892	526.

Die beobachtete Leitungsfähigkeit des Quecksilbers ist unmöglich richtig, sondern zu gering, weil das Quecksilber das Glas nicht benetzt. Auf solche das Glas nicht benetzende Flüssigkeiten ist eben die Methode nicht anwendbar. Beetz bezeichnet es als Hauptergebniſs Seiner Versuche, daſs die Erscheinungen der Wärmeleitung in Flüssigkeiten ebenso auf mechanischen Molekularvorgängen, auf Reibungserscheinungen beruhen, wie nach den Untersuchungen von F. Kohlrausch (1) die Erscheinungen der elektrolytischen Leitung.

H. F. Weber (2) hat die *Wärmeleitung in Flüssigkeiten* untersucht. Derselbe giebt eine eingehende Beschreibung und eine möglichst vollständig entwickelte Theorie der benutzten Versuchsmethode, bei welcher die zu prüfende Flüssigkeit als Lamelle zwischen zwei Platten eingeschlossen war, deren untere durch Eis abgekühlt wurde. Die für 14 nichtmetallische Flüssigkeiten für Temperaturen zwischen 4° und 7° erhaltenen Resultate sind in der folgenden Tabelle zusammengestellt, in welcher k das Wärmeleitungsvermögen, ϱ die Dichte, c die specifische

(1) Dieser JB. unter Elektrolyse. — (2) Separatabdruck aus der Vierteljahrsschr. der Züricher naturforsch. Ges. 1879, Heft 2, 3 u. 4; 93 Seiten.

Wärme, $\gamma = \varrho \cdot c$ die specifische Wärme der Volumseinheit und $\eta = \frac{k}{\varrho \cdot c}$ die sogenannte Temperaturleitungsfähigkeit bezeichnet :

	k	ϱ	c	$\gamma = \varrho \cdot c$	$\eta = \frac{k}{\varrho c}$
Wasser	0,0745	1,000	1,000	1,000	0,0745
Kupfervitriollösung	0,0710	1,160	0,848	0,984	0,0722
Zinkvitriollösung I	0,0711	1,134	0,861	0,976	0,0729
Zinkvitriollösung II	0,0698	1,272	0,765	0,973	0,0721
Zinkvitriollösung III	0,0691	1,362	0,706	0,962	0,0718
Kochsalzlösung	0,0692	1,178	0,800	0,942	0,0735
Glycerin	0,0402	1,220	0,605	0,738	0,0545
Alkohol	0,0292	0,795	0,566	0,450	0,0649
Schwefelkohlenstoff	0,0250	1,271	0,254	0,325	0,0769
Aether	0,0243	0,728	0,520	0,378	0,0643
Olivenöl	0,0235	0,911	0,471	0,429	0,0548
Chloroform	0,0220	1,485	0,233	0,346	0,0636
Citronenöl	0,0210	0,818	0,438	0,358	0,0587
Benzol	0,0200	0,701	0,381	0,270	0,0741.

Hiernach läfst sich das gefundene allgemeine Resultat am kürzesten so formuliren : Durchsichtige nichtmetallische Flüssigkeiten haben bei gleicher Temperatur nahezu die gleiche Temperaturleitungsfähigkeit. Weiter hat Weber das Wärmeleitungsvermögen für 4 verschiedene Flüssigkeiten in höherer Temperatur bestimmt :

Wasser	$k = 0{,}0745$	für die mittlere Temperatur	4,10°
	$k = 0{,}0857$	" " " "	23,67°
Kochsalzlösung	$k = 0{,}0692$	für die mittlere Temperatur	4,40°
	$k = 0{,}0809$	" " " "	26,28°
Zinkvitriollösung	$k = 0{,}0691$	für die mittlere Temperatur	4,50°
	$k = 0{,}0776$	" " " "	23,44°
Glycerin	$k = 0{,}0402$	für die mittlere Temperatur	6,25°
	$k = 0{,}0438$	" " " "	25,20°

Nimmt man an, das Wärmeleitungsvermögen dieser Flüssigkeiten wachse zwischen 4° und 25° in linearer Weise mit steigender Temperatur, setzt man also $k = k_0 (1 + \alpha u)$, und leitet man die Constanten k_0 und α aus den angegebenen Beobachtungsdaten ab, so findet man für

Wasser	$k_0 = 0{,}0722$	$\alpha = 0{,}00786$
Kochsalzlösung	$k_0 = 0{,}0669$	$\alpha = 0{,}00790$
Zinkvitriollösung	$k_0 = 0{,}0670$	$\alpha = 0{,}00670$
Glycerin	$k_0 = 0{,}0391$	$\alpha = 0{,}00423.$

Für sämmtliche dieser vier Flüssigkeiten ist der Coëfficient α dem Wärmeleitungsvermögen k_0 nahezu proportional; ob dieses auch für die übrigen Flüssigkeiten stattfindet, müssen weitere Beobachtungen entscheiden. Weber löst ferner die Widersprüche auf, welche einerseits zwischen diesen Seinen Resultaten und denen von Lundquist (1), von Winkelmann (1), von Beetz (2) und andererseits zwischen den Resultaten dieser Beobachter bestehen. — Auch die Wärmeleitungsfähigkeit eines metallischen Leiters hat Weber gemessen:

Quecksilber	$k = 0{,}9094$	für die mittlere Temperatur	$4{,}58^0$
	$k = 0{,}9720$	„ „ „ „	$17{,}0^0$
	$k_0 = 0{,}8872$	$\alpha = 0{,}0056$;	

und gleichfalls den Widerspruch zwischen diesem Ergebnisse und einem früher von Herwig (3) abgeleiteten Resultate gelöst. Hiernach ergiebt sich für Quecksilber für etwa 4^0 das Temperaturleitungsvermögen $\eta = \frac{k}{\varrho \cdot c} = 2{,}00$, welcher Werth etwa 30mal gröfser ist als der für nicht-metallische durchsichtige Flüssigkeiten gefundene 0,068. Dieses Resultat dränge zu der Annahme, dafs der Vorgang der Wärmeleitung in metallischen Flüssigkeiten von *wesentlich* anderen Momenten abhängt als in nichtmetallischen. Während in den letzteren die Wärmeleitung in einer einfachen Uebertragung der lebendigen Kraft der bewegten ponderablen Moleküle von Schicht zu Schicht zu bestehen scheine, lasse das für Quecksilber gefundene, ganz abweichende Resultat vermuthen, dafs in der Wärmeleitung innerhalb der metallischen Substanzen die von Schicht zu Schicht stattfindende *innere Strahlung* das wesentliche Element sei und dafs die zwischen je zwei Nachbarschichten eintretende Uebertragung der lebendigen Kraft der bewegten ponderablen Moleküle nur eine

(1) JB. f. 1874, 76. — (2) Dieser JB. S. 97. — (3) JB. f. 1874, 75.

secundäre Bedeutung habe. Damit falle aber ein ganz neues Licht auf die bisher constatirte, jedoch vollkommen unbegriffene Analogie zwischen dem Wärmeleitungsvermögen und dem elektrischen Leitungsvermögen der Metalle. Es eröffne sich jetzt die Aussicht, dafs der parallele Verlauf dieser beiden Leitungsvermögen einer Erklärung zugänglich gemacht werden könne. Bezügliche eingehendere Untersuchungen läfst Weber gegenwärtig ausführen.

J. Janssen (1) hat das *Wärmeleitungsvermögen von Luft und Wasserstoff* untersucht, veranlafst durch die abweichenden Resultate von Stefan (2) und von Winkelmann (3) bezüglich des Wasserstoffs. Der angewandte Apparat war im wesentlichen der von Stefan (2) gebrauchte. Als Verhältnifs der Abkühlungsgeschwindigkeit von Wasserstoff zu derjenigen von Luft ergab ein gröfserer Apparat 1,000 : 7,093 und ein kleinerer 1,000 : 7,826. Die Theorie verlangt die Zahl 7,1. Es zeigte sich ferner, dafs Druckänderungen bei Luft, übereinstimmend mit der Theorie, keinen Einflufs ausübten, während Wasserstoff bei niederen Drucken ein beträchtlich kleineres Wärmeleitungsvermögen zeigt, welches stetig mit der Temperatur abnimmt.

A. Witz (4) beweist durch Versuche über das *Abkühlungsvermögen der Luft* bei hohen Drucken, dafs das zwischen 90 mm und 760 mm ursprünglich festgestellte Gesetz von Dulong und Petit, wonach die einem Körper durch ein umgebendes Gas in jedem Zeitmoment entzogene Wärmemenge nur von dem Temperaturunterschied und der Spannung abhängt, oberhalb 1200 mm nicht mehr gilt, was nach Versuchen von Provostaye und Desains vom Jahre 1846 auch unterhalb 45 mm der Fall ist. Aus 68 Versuchen zwischen 760 mm und 6400 mm wurden nämlich die folgenden Druckexponenten abgeleitet :

(1) Ann. Phys. Beibl. 1879, 701 bis 708 aus Inauguraldissertation, Leyden 1878. — (2) JB. f. 1875, 55. — (3) JB. f. 1876, 78; siehe auch JB. f. 1877, 98. — (4) Compt. rend. 89, 228; ausführlich Ann. chim. phys. [5] 18, 208 bis 224.

760 mm, 800	0,45
1200, 1600	0,85
2000, 3200	0,58
6400	0,44.

A. Oberbeck (1) entwickelt bezüglich der *Wärmeleitung* bei Berücksichtigung der *Strömung* in Folge von Temperaturdifferenzen auf Grund gewisser Voraussetzungen für die getragene Wärmemenge, insoweit dieselbe von der Natur des Gases abhängt, den Ausdruck $\frac{\varrho^4 \cdot c^2}{\lambda \cdot \mu^2}$, worin ϱ die Dichte, c die specifische Wärme, λ die Wärmeleitungsfähigkeit, μ den Reibungscoëfficienten bezeichnet. Hiernach berechnet sich für die drei mit gleichen Apparaten von Kundt und Warburg (2) untersuchten Gase

	Relative getragene Wärmemengen bei gleichem Druck u. gleicher Temperatur	Relative Drucke bei gleichen getragenen Wärmemengen
Atmosphärische Luft	1	1
Kohlensäure	11	0,549
Wasserstoff	0,003	4,273.

Die durch Strömungen fortgeführten Wärmemengen müssen daher beim Wasserstoff schon bei viel höherem Drucke verschwindend klein werden als bei Luft, bei Kohlensäure dagegen erst bei etwas niedrigerem Drucke als bei Luft, ganz wie es die Versuche von Kundt und Warburg wirklich zeigen.

J. J. Coleman (3) zeigt, wie durch die in Fortschiebung eines Kolbens bestehende Arbeitsleistung comprimirter Gase eine sehr bedeutende *Abkühlung* erzielt werden konnte, welche die *Verflüssigung* einer grofsen Menge von leicht flüchtigen Kohlenwasserstoffen des Petroleums, wie Amylen, Hexylen, Butylen und beigemengter Hydrüre derselben zur Folge hatte.

(1) Ann. Phys. [2] 7, 271 bis 292. — (2) JB. f. 1875, 54. — (3) Chem. News 39, 87.

J. Stefan (1) behandelt die Beziehung zwischen der *Wärmestrahlung* und der Temperatur. Dulong und Petit haben aus ihren Beobachtungen über die Abkühlung eines großen Quecksilberthermometers, dessen Kugel bei einigen Versuchen nackt, bei anderen versilbert war, den Schlufs gezogen, dafs die von einem Körper ausgestrahlte Wärmemenge in einer geometrischen Reihe wächst, wenn seine Temperatur gleichförmig zunimmt. Dieses zwischen 0° und 280° gefundene Gesetz wurde jedoch auch über diese Grenzen hinaus als gültig angenommen. Die hiernach von Pouillet für die Temperatur der Sonne bestimmte auffallend kleine Zahl liefs die Anwendbarkeit dieses Gesetzes für höhere Temperaturen bestreiten und ist seine Unbrauchbarkeit für solche auch von Ericsson uud Soret durch mehrere Versuche nachgewiesen worden. Stefan findet nun, dafs man den von Dulong und Petit angegebenen Abkühlungsgeschwindigkeiten sehr nahe kommende Zahlen erhält, wenn man annimmt, *dafs die von einem Körper ausgestrahlte Wärmemenge der vierten Potenz seiner absoluten Temperatur proportional ist.* Dabei legt Stefan dar, dafs ohnehin die von Dulong und Petit berechneten Abkühlungsgeschwindigkeiten, auch wenn sie wegen der Wärmeleitung der Luft corrigirt werden, kein sicheres Mafs für die Wärmestrahlung des Thermometers liefern. Stefan erörtert ferner die Bestimmung der Wärmestrahlung nach absolutem Mafse, die Versuche von Draper und Ericsson und die *Temperatur der Sonne,* welche Er aus der von Pouillet für die Sonnenwärme angegebenen Zahl zu 5586° findet wenn man ihr Emissionsvermögen = 1 und zu 10147° wenn man dasselbe = 0,1 setzt. Benutzt man die von Violle angegebene Gröfse der Sonnenwärme, so erhöhen sich die eben angegebenen Werthe um 10 Procent.

Auch nach einigen von J. L. Soret (2) mitgetheilten Ver-

(1) Wien. Acad. Ber. (2. Abth.) **79**, 391 bis 428. — (2) Arch. ph. nat. [3] **1**, 86 bis 90; Phil. Mag. [5] **7**, 145.

suchen über die Wärmeausstrahlung von Platindrähten, welche durch den elektrischen Strom auf verschiedene Temperaturen erwärmt wurden, weicht die *Wärmeausstrahlung bei hohen Temperaturen* bedeutend ab von dem Gesetze von Dulong und Petit (1).

Nach Berthelot (2) lassen sich die *Lösungswärmen* in einer Reihe von Flüssigkeiten von verschiedener Verdünnung ableiten aus der Lösungswärme in einer ursprünglichen concentrirten Flüssigkeit und den Verdünnungswärmen vor und nach der Lösung des nämlichen Körpers, da wegen der identischen Endzustände der Unterschied zweier Lösungswärmen gleich ist dem mit entgegengesetzten Vorzeichen genommenen Unterschied der zugehörigen Verdünnungswärmen.

v. Rechenberg (3) hat mit dem von Stohmann (4) beschriebenen Apparat die *Lösungswärme von 1 Mol. Chlorkalium* in Wasser zu — 4421 resp. — 4434 cal bestimmt (2). Das Chlorkalium war aus der Zersetzung von chlorsaurem Kali mittelst Braunstein gewonnen, völlig rein und wasserfrei. Die Temperatur betrug ungefähr 17 bis 20°. Die Lösung war eine 2,07-procentige, als deren spec. Wärme für die Berechnung die von J. Thomsen (5) zu 0,97 und von A. Winkelmann (6) zu 0,973 gefundenen Werthe benutzt wurden.

Berthelot (7) fand die *Lösung des Kupferchlorürs* in wässeriger Salzsäure mit einer um so größeren Wärmeabsorption verknüpft, je verdünnter die Salzsäure ist :

CuCl (98,9 g)	gelöst in 22	($HCl + 5\ H_2O$) . . .	— 410
CuCl (98,9 g)	„ „ „	($HCl + 5{,}5\ H_2O$) . . .	— 670
CuCl (98,9 g)	„ „ „	($HCl + 12\ H_2O$) . . .	—1876
CuCl (98,9 g)	„ „ „	($HCl + 66{,}4\ H_2O$) . . .	—4750.

Nach W. Alexejeff (8) wird beim *Auflösen* von Isobutyl-

(1) Vgl. auch Soret, JB. f. 1872, 101. — (2) Compt. rend. 89, 967. — (3) J. pr. Chem. [2] 19, 143 bis 145. — (4) Siehe die übereinstimmenden Ergebnisse von A. Winkelmann, JB. f. 1873, 63 und von J. Thomsen, JB. f. 1875, 79. — (5) Pogg. Ann. 142, 337. — (6) JB. f. 1873, 63. — (7) Compt. rend. 89, 967. — (8) Ber. 1879, 2172 (Corresp.).

oder Gährungsamyl-*Alkohol* in Wasser Wärme frei, beim Auflösen von Wasser in diesen Alkoholen Wärme gebunden. Setzt man zu Propylalkohol nach und nach Wasser, so wird zuerst Wärme gebunden und bei weiterem Zusatz frei; fügt man hingegen Propylalkohol zu Wasser, so tritt immer eine Temperaturerhöhung ein. Derselbe bestätigt die Beobachtung von Bussy und Buignet, bezüglich des Statthabens von Wärmeabsorption beim Zusatz von Amylalkohol zu einer Mischung desselben mit Wasser, welche beide Flüssigkeiten in einem dem Hydrate entsprechenden Verhältnifs enthält. Alle diese Thatsachen weisen nach Alexejeff auf das Bestehen von Hydraten gesättigter Alkohole hin, deren Beständigkeit mit wachsendem Molekulargewicht der Alkohole abnimmt.

H. Hammerl (1) hat die *Lösungswärme des Kohlenoxyds in saurer Kupferchlorürlösung* ermittelt. Die absorbirende Flüssigkeit enthielt $Cu_2Cl_2 = 14{,}015$ Proc., HCl = 18,64 Proc., $H_2O = 67{,}345$ Proc. und besafs zwischen -9^0 und $+38^0$ die spec. Wärme 0,642 für die mittlere Temperatur $+16^0$. Die Lösungswärme von CO = 28 g betrug im Mittel 11370 cal. Nach der Sättigung scheidet sich nach Berthelot die Verbindung Cu_2Cl_2, CO, $2 H_2O$ aus, deren auf Zuleitung von CO bezogene *Bildungswärme* zu 7410 cal gefunden wurde und deren Ausscheidungswärme somit 11370 — 7410 = 3450 cal beträgt.

H. Hammerl (2) hat die *Kältemischung aus Chlorcalcium und Schnee* nach den von Pfaundler (3) entwickelten Grundsätzen untersucht. Nach den einzelnen Versuchsreihen über die Löslichkeit des Salzes bei verschiedenen Temperaturen, über die Gefrierpunktserniedrigung der Lösungen bei verschiedenem Gehalte, über die specifische Wärme des Salzes und der Lösungen, über die Lösungswärme bei verschiedenen Mengen, über das erreichbare Temperaturminimum, über die absorbirbare Wärmemenge bei verschiedenen Mischungsverhältnissen giebt Hammerl folgende Tabelle :

(1) Compt. rend. 89, 97. — (2) Wien. Acad. Ber. (2. Abth.) 78, 59 bis 79. — (3) JB. f. 1875, 61.

Kältemischung von Schnee und Chlorcalcium ($CaCl_2$, $6H_2O$ = 218,92):

Mischt man 1 Mol. Salz mit	1 g Salz mit Schnee	So werden absorbirt per Molekül	per Gramm	Die Lösung ist gesättigt bei t^0	Abkühlungswerth der Lösungen per 1g Salz für die Temperatur t oder ϑ
4,29 Mol.	0,35 g	11415 cal	52,2 cal	0°	52,1 cal
4,5	0,37	11688	53,4	— 2,2	52,2
4,8	0,39	12080	55,1	— 4,3	52,8
5,0	0,41	12342	56,4	— 8,4	51,7
5,3	0,43	12738	58,2	—10,6	51,9
5,5	0,45	13025	59,5	—14,1	50,8
5,8	0,48	13402	61,2	—17,5	50,5
6,0	0,49	13670	62,4	—19,7	49,5
6,2	0,51	13937	63,7	—22,8	48,3
6,5	0,53	14347	65,5	—26,4	47,0
6,7	0,55	14611	66,7	—28,7	45,5
7,0	0,57	15016	68,6	—33,3	43,8
7,4	0,61	15559	71,1	—39,0	40,3
7,5	0,63	15696	71,7	—41,2	39,3
7,8	0,64	16105	73,6	—45,5	36,7
8,0	0,66	16379	74,8	—49,5	33,7
8,5	0,70	17067	77,9	—54,9	30,0
				die Lösung gefriert bei ϑ	
9,0	0,74	17752	81,1	—48,2°	36,9
9,95	0,81	19065	87,1	—40,3	46,8
10,0	0,82	19135	87,4	—39,9	47,4
10,55	0,91	19899	90,9	—36,5	52,5
11,83	0,97	21684	99,0	—30,48	63,7
12,55	1,03	22692	103,2	—27,99	69,4
14,47	1,19	25390	116,0	—22,7	84,1
15,00	1,23	26138	119,3	—21,5	88,5
16,94	1,39	28875	131,9	—18,3	102,6
20,0	1,64	33222	151,8	—14,7	124,3
23,01	1,89	37506	171,3	—12,4	145,0
30,0	2,46	47491	216,9	— 9,0	192,3
33,11	2,72	51942	237,3	— 8,1	213,1
40,0	3,28	61819	282,4	— 6,5	259,0
60,0	4,92	90545	413,6	— 4,0	392,3.

Zur Erreichung des *Temperaturminimums* von — 54,9° durch die Lösung von der Zusammensetzung $CaCl_2$, $6H_2O + 8{,}45\,H_2O$ ist

vor allem darauf zu sehen, dafs das krystallisirte Chlorcalcium in feinpulverigem Zustande sei. Man erhält es so und von der richtigen Zusammensetzung $CaCl_2$, 6 H_2O am sichersten durch Erhitzen seiner Lösung bis zur Siedetemperatur 31,27° über diejenige des Wassers und Umrühren bis zum vollständigen Erkalten. Die feinpulverige Krystallmasse sei wo möglich bis unterhalb 0° abgekühlt, der Schnee nicht nafs, sondern bröselig und ebenfalls unter 0°.

P. Chroustchoff (1) hat die *Bernsteinsäure* und einige ihrer Salze thermochemisch untersucht. Er beobachtete die

Lösungswärmen :

$C_4H_4O_4Na_2$	in ungefähr 400 H_2O	bei 9° . . .	+ 8400,
$C_4H_4O_4Na_2$, 6 H_2O	„ „ „	„ 10° . . .	— 11000,
$C_4H_4O_4K_2$	„ „ „	„ 11° . . .	+ 200,
$C_4H_4O_4K_2$, H_2O	„ „ „	„ 10° . . .	— 3400,
$C_4H_4O_4HK$, H_2O	„ „ „	„ 8° . . .	— 7600,
$C_4H_4O_4H(NH_4)$	„ „ „	„ 11° . . .	— 4900,
$C_4H_4O_4H_2$, bei 100° getrocknet,	in 500 cbcm	„ 11° . . .	— 6400.

Neutralisationswärmen, ¼ Aeq. Säure in 1 l :

$C_4H_6O_4$ gelöst	+ 2 NaOH gelöst	= $C_4H_4O_4Na_2$	gelöst + 2 H_2O . . .	+ 26400,
$C_4H_6O_4$ „	+ 2 KOH „	= $C_4H_4O_4K_2$	„ + 2 H_2O . . .	+ 26400,
$C_4H_6O_4$ „	+ 2 NH_3 „	= $C_4H_4O_4(NH_4)_2$	„ . . .	+ 22900,
2 $C_4H_6O_4$ „	+ 2 KOH „	= $C_4H_4O_4K_2$, $C_4H_6O_4$	„ + 2 H_2O . . .	+ 27250,
3 $C_4H_6O_4$ „	+ 2 KOH „	= $C_4H_4O_4K_2$, 2 $C_4H_6O_4$	„ + 2 H_2O . . .	+ 24760,
2 $C_4H_6O_4$ „	+ 2 NH_3 „	= $C_4H_4O_4(NH_4)_2$, $C_4H_6O_4$ „	. . .	+ 24700,

$C_4H_6O_4$, feste Säure beim Lösen in wässerigem Kali (½ Aeq. in 1 l) . . . + 20060,
$C_4H_4O_3$, festes Anhydrid „ „ „ „ „ „ . . . + 29780.

Aus den Beobachtungswerthen leitet sich ab :

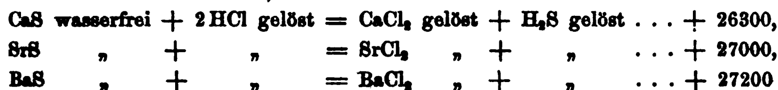
$C_4H_4O_4Na_2$ + 6 H_2O . . . . + 10800,
$C_4H_4O_4K_2$ + H_2O . . . . + 2200;
$C_4H_6O_4$ fest + 2 KOH fest = $C_4H_4O_4K_2$ fest + 2 H_2O fest . . . + 46370,
$C_4H_6O_4$ „ + 2 NOH „ = $C_4H_4O_4Na_2$ „ + 2 H_2O „ . . . + 40020,
$C_4H_6O_4$ „ + 2 NH_3 Gas = $C_4H_4O_4(NH_4)_2$ fest . . . . + 39420;
$C_4H_4O_3$ Anhydrid + H_2O = $C_4H_6O_4$ . . . . + 9720.

Die unmittelbar beobachtete Neutralisationswärme der gelösten Bernsteinsäure = 26400 stimmt überein mit der aus dem Unter-

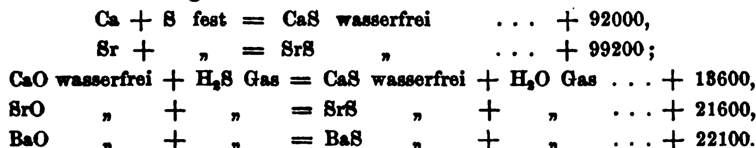
(1) Compt. rend. 89, 579.

schied der Lösungswärmen der festen Säure in Kalilösung und in Wasser abgeleiteten = 20060 — (— 6400) = 26460 und weicht von der von Thomsen (1) gefundenen ab, welche den Betrag 24800 cal nicht überschreiten dürfte. Durch Zusatz von 1 Aeq. Schwefelsäure zu 1 Aeq. Kaliumsuccinat in Lösungen werden 5200 cal entbunden. Der Unterschied der Neutralisationswärmen beträgt 31400 — 26400 = 5000 cal. Daher deutet die beobachtete Wärmeentbindung auf eine vollständige Verdrängung der Bernsteinsäure durch die Schwefelsäure.

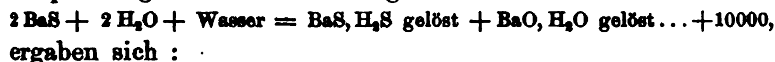
P. Sabatier (2) hat die *Sulfide der alkalischen Erdmetalle* thermochemisch untersucht. Er fand :


CaS wasserfrei + 2 HCl gelöst = $CaCl_2$ gelöst + H_2S gelöst . . . + 26300,
SrS „ + „ = $SrCl_2$ „ + „ . . . + 27000,
BaS „ + „ = $BaCl_2$ „ + „ . . . + 27200

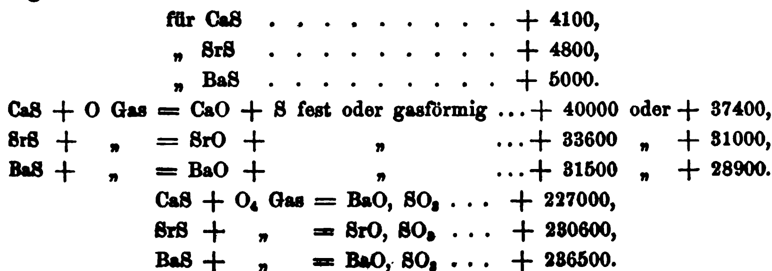
Hieraus leiten sich mit Hülfe bekannter thermochemischer Daten verschiedene Ergebnisse ab :


Ca + S fest = CaS wasserfrei . . . + 92000,
Sr + „ = SrS „ . . . + 99200;
CaO wasserfrei + H_2S Gas = CaS wasserfrei + H_2O Gas . . . + 13600,
SrO „ + „ = SrS „ + „ . . . + 21600,
BaO „ + „ = BaS „ + „ . . . + 22100.

Als Wärmeentwicklungen bei der Lösung, mit welcher aber in Wirklichkeit eine Umsetzung in Sulfhydrat und freie Base verknüpft ist gemäfs der Gleichung :


2 BaS + 2 H_2O + Wasser = BaS, H_2S gelöst + BaO, H_2O gelöst . . . + 10000,

ergaben sich :


für CaS . . . . + 4100,
„ SrS . . . . + 4800,
„ BaS . . . . + 5000.
CaS + O Gas = CaO + S fest oder gasförmig . . . + 40000 oder + 37400,
SrS + „ = SrO + „ . . . + 33600 „ + 31000,
BaS + „ = BaO + „ . . . + 31500 „ + 28900.
CaS + O_4 Gas = BaO, SO_3 . . . + 227000,
SrS + „ = SrO, SO_3 . . . + 230600,
BaS + „ = BaO, SO_3 . . . + 236500.

(1) JB. f. 1871, 106. — (2) Compt. rend. **88**, 651; Chem. Centr. 1879, 411; nebst Berichtigung in Compt. rend. **89**, 44 (1).

P. Sabatier (1) hat die *Sulfide der Alkalimetalle* thermochemisch untersucht. Er fand :

Na_2S	bei der Lösung in 130 bis 140 Thl. Wasser bei	14,5°	+	15000,
$Na_2S, 5H_2O$	„ „ „ „ 60 bis 120 „ „ „	17°	—	6600,
$Na_2S, 9H_2O$	„ „ „ „ 60 bis 105 „ „ „	18°	—	16720;
Na_2S, H_2S wasserfrei	„ „ 104 bis 880 „ „ „	16°	+	8800,
$Na_2S, H_2S, 4H_2O$	„ „ „ 60 bis 100 „ „ „	17,5°	—	3060;
K_2S	„ „ „ „ —	.	+	8200 ?,
$K_2S, 2H_2O$	„ „ „ „ 230 „ „ „	17,6°	+	3800,
$K_2S, 5H_2O$	„ „ „ „ 75 bis 90 „ „ „	16,3°	—	5200;
K_2S, H_2S	„ „ „ „ 40 bis 400 „ „ „	17°	+	1540,
K_2S, H_2S, H_2O	„ „ „ 45 bis 240 „ „ „	16°	+	1340.

Hiernach hat man :

Na_2 + S fest	= Na_2S wasserfrei . .	+ 88200,
Na_2S wasserfrei + $5H_2O$	= $Na_2S, 5H_2O$, das Wasser fest	+ 14460,
Na_2S „ + $9H_2O$	= $Na_2S, 9H_2O$ . . .	+ 18860,
$Na_2S, 5H_2O$ + $4H_2O$	= $Na_2S, 9H_2O$ . .	+ 4400;
Na_2 + S fest + H_2	= Na_2S, H_2S wasserfrei .	+111400,
Na_2S wasserfrei + H_2S Gas	= Na_2S, H_2S „ .	+ 18600,
Na_2O, H_2O fest + $2H_2S$ „	= Na_2S, H_2S + H_2O Gas .	+ 16300;
Na_2S, H_2S wasserfrei + $4H_2O$ fest	= $Na_2S, H_2S, 4H_2O$.	+ 6040;
K_2 + S fest	= K_2S wasserfrei . .	+104200?,
K_2 + S fest + H_2	= K_2S, H_2S „ . .	+128000,
K_2S wasserfrei + H_2S Gas	= K_2S, H_2S „ . .	+ 19000?,
K_2O, H_2O fest + $2H_2S$ „	= K_2S, H_2S „ + H_2O Gas	+ 28960;
K_2S, H_2S wasserfrei + H_2O	= K_2S, H_2S, H_2O das Wasser fest	— 1220,
„	= „ „ „ flüssig	+ 200.

P. Sabatier (2) hat ferner die Verdünnungswärmen des *Sulfids*, des *Sulfhydrats* und des *Alkalis* bei verschiedenen Concentrationen gemessen. Aus den Beobachtungen geht hervor, dafs in concentrirten Lösungen die Einwirkung des Alkalis auf das Sulfhydrat des Sulfids eine sehr merkliche Wärmeentbindung verursacht, welche auf die Bildung einer gewissen Menge des neutralen Sulfids hinweist. Aber diese Wärmemenge vermindert sich rasch mit der Zunahme der Wassermenge.

(1) Compt. rend. 89, 43. — (2) Compt. rend. 89, 234.

J. Thomsen (1) hatte *Bildungswärmen der Oxyde und Säuren des Stickstoffs* mitgetheilt. Nachdem unterdeſs Berthelot (2) die Verbrennungswärme von 1 Mol. NH_3 zu 91300 cal bestimmt und hiernach dessen Bildungswärme berechnet hat, fand J. Thomsen (3) bei Wiederholung der Versuche die *Verbrennungswärme des Ammoniaks* zu 90650 cal. Da die Bildungswärme des Wassers nach Thomsen's Messungen 68360 cal beträgt, so ist die *Bildungswärme des Ammoniaks* (N, H_3) = $^3/_2 . 68360 - 90650 = 11890$ cal. Für Ammoniak sind demnach folgende Werthe zu benutzen :

(N, H_3) = 11890 cal
(NH_3, Aq) = 8440
(N, H_3, Aq) = 20330.

Die Bildungswärme des Ammoniaks wird aber benutzt für die Berechnung der Bildungswärme des Stickoxyds aus der Zersetzungswärme des Ammoniumnitrits. Daher muſsten hiervon abhängige Zahlenwerthe geändert werden und sind gemäſs der zweiterwähnten Mittheilung Thomsen's nachstehend aufgeführt. Thomsen erhielt folgende Fundamentalwerthe :

Reaction.	Wärmeentwicklung.	Erklärungen.
$(N_2, H_4, O_2)_1$	64950 cal	Bildung des Ammoniumnitrits aus seinen Elementen.
(N_2O_2, O_2)	39140	Oxydation des Stickoxyds zu gasförmiger Untersalpetersäure.
(N_2O_4, Aq)	15510	Absorption der gasförmigen Untersalpetersäure durch Wasser.
(N_2O_4Aq, O)	18320	Oxydation der wässerigen Lösung der Untersalpetersäure durch Sauerstoff.
(N_2, O)	—18320	Bildung des Stickstoffoxyduls aus seinen Elementen.

Aus diesen Werthen berechnet man leicht nach der bekannten Methode die Wärmeentwicklungen bei der Bildung der fünf Oxydationsstufen des Stickstoffs aus den Elementen, welche sich

(1) Ber. 1879, 2062. — (2) Dieser JB. S. 114. — (3) Ber. 1880, 498.

also auf eine Bildungswärme des Ammoniaks (N, H_3, Aq) = 20330 cal beziehen :

Reaction	Wärmeentwicklung.	Erklärungen.
(N_2, O)	— 18320c	Gasförmige Producte.
(N_2, O_2)	— 43150	
(N_2, O_4)	— 4010	
(N_2, O_3, Aq)	— 6820	Wässerige Lösungen.
(N_2, O_4, Aq)	+ 11500	
(N_2, O_5, Aq)	+ 29820	

In den unten folgenden drei Tafeln sind die Wärmeentwicklungen für verschiedene Reactionen zusammengestellt, welche die Bildung oder Zersetzung hierher gehörender Körper veranlassen :

Oxyde und Säuren des Stickstoffs.

	Reaction.	Wärmeentwicklung.	Erklärungen.
Stickstoffoxydul	(N_2, O)	— 18320	
	(N, NO)	+ 3255	
	(N_2O, $2H_2O$)	— 30260	Product : NH_4, NO_3.
Stickoxyd	(N, O)	— 21575	
	(N_2O, O)	— 24830	Product : 2NO.
Salpetrige Säure	(N_2, O_3, Aq)	— 6820	
	(N_2O_2, O, Aq)	— 36330	Aus Stickoxyd gebildet.
	(N, O_2, H, Aq)	+ 30770	
	(NO, O, H, Aq)	+ 52345	Aus Stickoxyd gebildet.
	(N_2, $2H_2O$)	— 71770	Product : NH_4, NO_2.
Stickstoffdioxyd	(N, O_2)	— 2005	Product dampfförmig.
	(NO, O)	+ 19570	Aus Stickoxyd gebildet.
	(NO_2, Aq)	+ 7755	Absorptionswärme.
Salpetersäure	(N_2, O_5, Aq)	+ 29820	
	(N_2O, O_4, Aq)	+ 48140	Bildung von N_2O_5 in wässeriger Lösung aus N_2, N_2O, N_2O_2 und N_2O_4.
	(N_2O_2, O_3, Aq)	+ 72970	
	(N_2O_4, O, Aq)	+ 33830	

	Reaction.	Wärmeentwicklung.	Erklärungen.
Salpetersäure	(N, O_3, H)	+ 41510	Bildung des Hydrats NO_3H aus N, NO und NO_2.
	(NO, O_2, H)	+ 63085	
	(NO_2, O, H)	+ 43515	
	(N_2O_4, O, H_2O)	+ 18670	
	(NO_3H, Aq)	+ 7580	Lösungswärme d. Hydrats.
	(N, O_3, H, Aq)	+ 49090	Bildung des Hydrats NO_3H in wässeriger Lösung aus N, NO, NO_2 und NO_2HAq.
	(NO, O_2H, Aq)	+ 70665	
	(NO_2, O, H, Aq)	+ 51095	
	(NO_2HAq, O)	+ 18820	
	(K, N, O_3)	119480	Bildung wasserfreien Nitrats aus den Elementen.
	(Na, N, O_3)	111250	
	(Li, N, O_3)	111620	
	(Tl, N, O_3)	58150	
	(Ag, N, O_3)	28740	
	(Ba, N_2, O_6)	225740	
	(Sr, N_2, O_6)	219850	
	(Ca, N_2, O_6)	203230	
	(Pb, N_2, O_6)	105500	

Bildung der salpetersauren Salze nach der Formel (R, O_2, N_2O_4) und Lösung derselben.

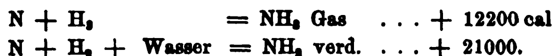
	Reaction.	Wärmeentwicklung.	Lösungswärme.
Kalium	(K_2, O_2, N_2O_4)	242960	— 17940
Natrium	(Na_2, O_2, N_2O_4)	226500	— 10060
Lithium	(Li_2, O_2, N_2O_4)	227240	+ 600
Thallium	(Tl_2, O_2, N_2O_4)	120300	— 19940
Silber	(Ag_2, O_2, N_2O_4)	61480	— 10880
Baryum	(Ba, O_2, N_2O_4)	229750	— 9400
Strontium	(Sr, O_2, N_2O_4)	223860	— 4620
Calcium	(Ca, O_2, N_2O_4)	207240	+ 3950
Blei	(Pb, O_2, N_2O_4)	109510	— 7610
Strontium	(Sr, O_2, N_2O_4, 4 H_2O)	231540	— 12300
Calcium	(Ca, O_2, N_2O_4, 4 H_2O)	218440	— 7250
Cadmium	(Cd, O_2, N_2O_4, 4 H_2O)	124870	— 5040
Magnesium	(Mg, O_2, N_2O_4, 6 H_2O)	214530	— 4220
Zink	(Zn, O_2, N_2O_4, 6 H_2O)	142180	— 5840
Nickel	(Ni, O_2, N_2O_4, 6 H_2O)	124720	— 7470
Kobalt	(Co, O_2, N_2O_4, 6 H_2O)	123330	— 4960
Kupfer	(Cu, O_2, N_2O_4, 6 H_2O)	96950	— 10710

Berthelot (1) hat die *Verbrennungswärme des Ammoniaks* bestimmt :



$$NH_3 + {}^1/_2 O_3 = N + {}^3/_2 H_2O \ldots + 91300 \text{ cal.}$$

Da die Verbrennungswärme von 3 Atomgew. Wasserstoff 91300 cal, ferner die Absorptionswärme von 1 Mol. Ammoniak in Wasser + 8820 cal beträgt, so ergiebt sich die *Bildungswärme des Ammoniaks* :



$$N + H_3 = NH_3 \text{ Gas} \ldots + 12200 \text{ cal}$$
$$N + H_3 + \text{Wasser} = NH_3 \text{ verd.} \ldots + 21000.$$

Berthelot hatte zur Ermittelung der Bildungswärme des Ammoniaks auch folgende Wärmewirkungen gemessen :

bei der Einwirkung von 3 Br auf $^3/_2 Na_2O$ verdünnt ...	+ 18000
„ „ „ „ NH_3 verd. auf das Hypobromit ...	+ 88800
Summe	+ 106800.

Man hat also die Gleichung für den Gesammtvorgang :

$$3 Br + NH_3 \text{ verd.} + {}^3/_2 Na_2O \text{ verd.} = 3 NaBr \text{ gelöst} + {}^3/_2 H_2O + N \ldots + 106800,$$

und hieraus berechnet sich unter Zuhülfenahme schon bekannter einschlägiger Wärmeentwicklungen: $N + H_3 +$ Wasser $= NH_3$ verd. ... + 22800 cal. Aber bei Ausführung des Vorgangs blieb die Menge des entwickelten Stickstoffs um etwa $^1/_{10}$ hinter der berechneten zurück und ist ohnehin der erhaltene Werth wegen der verwickelten Umsetzungen weniger sicher. Berthelot giebt daher dem aus der Verbrennungswärme abgeleiteten Werth für die Bildungswärme des Ammoniaks, 12200 cal für das gasförmige und 21000 cal für das gelöste, den Vorzug. Diese Zahlen weichen bedeutend ab von den von Favre und Silbermann und von J. Thomsen (2) gefundenen, die ihrerseits von einander auch beträchtlich verschieden sind, aber beide auf der nicht näher geprüften Voraussetzung fufsen, dafs innerhalb des Calorimeters die Umsetzung

$$4 NH_3 \text{ verdünnt} + 3 Cl \text{ Gas} = N \text{ Gas} + 3 (NH_3, HCl) \text{ verdünnt}$$

glatt verlaufe. Es fanden nämlich :

(1) Compt. rend. 89, 877 bis 883. — (2) JB. f. 1872, 67.

		Favre u. Silbermann	Thomsen	Berthelot
$N + H_3$	$= NH_3$ Gas . . .	22730	26710	12200
$N + H_3$ + Wasser	$= NH_3$ verd. . . .	31470	35150	21000.

Berthelot (1) bestimmte die *Verbrennungswärme des Cyans* CN = 26 g zu + 132300 cal. Da die Verbrennungswärme des Kohlenstoffs als Diamant 94000 cal beträgt, so ist die *Bildungswärme des Cyans*

C Diamant + N = CN Gas . . . — 38300 cal.

Berthelot (2) hat die *directe Verbindung des Cyans mit Wasserstoff und den Metallen* ausgeführt. Die Bildungswärmen des Cyanwasserstoffs (CNH . . . — 14100 cal) und des Cyans (CN . . . — 38300 cal) ergeben die *Verbindungswärme des Cyans mit Wasserstoff* zu Cy + H = CyH . . . + 24200 cal. Von einer Mischung gleicher Volume Cyan und Wasserstoff verbanden sich einige Procente beim langsamen Durchleiten durch enge Röhren welche auf 500° bis 550° erhitzt waren. Die Einwirkung ist weitaus vollständiger bei mehrstündigem Erhitzen der gleichen Mischung in zugeschmolzenen Röhren auf 500° bis 550°. Abgesehen von etwa $^1/_7$ des Cyans, welches dabei in Paracyan umgewandelt wird, verbindet sich das übrige mit Wasserstoff. Bei beträchtlich höherer Temperatur bemerkt man das Auftreten von Stickstoff. Bei 300° bildet das Cyan in zugeschmolzenen Röhren Cyanide mit Zink, Cadmium, Eisen und nur eine geringe Menge verwandelt sich in Condensationsproducte, während es keine Spur von Stickstoff liefert. Zink wird schon in der Kälte nach einigen Tagen oberflächlich angegriffen und bei 100° nach 3 bis 4 Stunden; Cadmium nicht in der Kälte, aber spurweise bei 100°; Eisen auch nicht bei 100°. Kupfer und Blei liefern weder bei 100° noch bei 300° Cyanide, gegen 500° bis 550° nur eine geringe Menge, aber gleichzeitig findet die Bildung einer kohlereichen Substanz und von freiem Stickstoff statt, wie auch

(1) Compt. rend. 86, 877; Bull. soc. chim. [2] 29, 385; Ann. chim. phys. [5] 18, 345. — (2) Ann. chim. phys. [5] 18, 378 bis 385; Compt. rend. 89, 63.

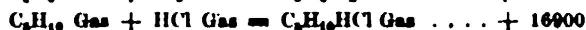
beim Eisen gegen 550°. Silber und Quecksilber verbinden sich bei keiner Temperatur mit Cyan.

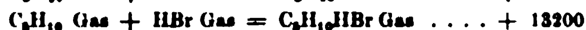
Berthelot (1) hat die Bildungswärmen der vom *Aethylen* und vom *Amylen* sich ableitenden *Wasserstoffsäuren-Aether* für den gasförmigen Zustand berechnet aus früheren Bestimmungen (2) und den nunmehr untersuchten *Wärmecapacitäten* und *Verdampfungswärmen* der betheiligten Körper :

	Molekül	Spec. Wärme	Temperaturgrenzen	Molekularwärme	Verdampfungswärme
Aethylenbromid $C_2H_4Br_2$	188	0,188	34,8	95° — 8°	8280
Aethylbromid C_2H_5Br	109	—	—	—	6720
Amylchlorid $C_5H_{10}HCl$	106,5	0,40	42,6	86° — 10°	6000
Amylbromid $C_5H_{10}HBr$	151	0,287	43,3	87° — 12°	7300
Amyljodid $C_5H_{10}HJ$	198	0,219	43,4	97° — 11°	9400.

Hiernach ergeben sich folgende Wärmeentwicklungen :


C_2H_4 Gas + Br_2 Gas = $C_2H_4Br_2$ Gas . . . . + 27200 cal


C_5H_{10} Gas + HCl Gas = $C_5H_{10}HCl$ Gas . . . . + 16900


C_5H_{10} Gas + HBr Gas = $C_5H_{10}HBr$ Gas . . . . + 13200

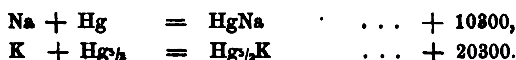

C_5H_{10} Gas + HJ Gas = $C_5H_{10}HJ$ Gas . . . . + 10600.

Berthelot (3) hat die *Bildungswärme des Diamylens* für den Gaszustand folgenderweise bestimmt. Das mit Sorgfalt bereitete Diamylen siedete gegen 155°; seine spec. Wärme zwischen 130° und 20° ist 0,545, demgemäfs die Molekularwärme 76,3. Die auf $C_{10}H_{20}$ = 140 g bezogene Verdampfungswärme wurde gefunden zu 6910. Da nun nach Seinen (4) früheren Bestimmungen die Umwandlungswärme des flüssigen Amylens ($2\ C_5H_{10}$) in flüssiges Diamylen 11800 cal und die Verdampfungswärme des Amylens für C_5H_{10} = 5250 cal beträgt, so folgt unter alleiniger Berücksichtigung der verschiedenen Verdampfungswärmen von 2 Mol. Amylen 2 . C_5H_{10} = 2 . 5250 = 10500 cal und von Diamylen $C_{10}H_{20}$ = 6910 cal :


$2\ C_5H_{10}$ Gas = $C_{10}H_{20}$ Gas . . . . + 15400.

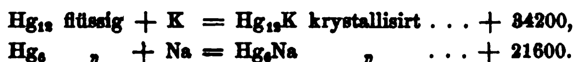
(1) Compt. rend. [illegible], 52; Ann. chim. phys. [5] [illegible], 187. — (2) JB. f. 1876, 91 u. 92. — (3) Compt. rend. [illegible], 119; Bull. soc. chim. [2] [illegible], 306; Ann. chim. phys. [5] [illegible], 385. — (4) JB. f. 1876, 92.

Berthelot (1) hat die *Amalgame der Alkalimetalle* thermochemisch untersucht. Zunächst wurden Amalgame angewandt von der ungefähren Zusammensetzung $Hg_{3/2}K$ und HgNa. Bei der Einwirkung von verdünnter Chlorwasserstoffsäure (1 Aeq. in 2 l) wurde für je 1 Aeq. gelösten Alkalimetalls entwickelt durch das Natriumamalgam 46500 cal, durch das Kaliumamalgam 41200 cal. Zieht man von diesen Werthen die Verbindungswärme der Salzsäure mit gelöstem Natron und Kali, nämlich 13700 cal ab, so bleibt für die Einwirkung auf reines Wasser beim Natriumamalgam 32800 cal, beim Kaliumamalgam 27500 cal. Zieht man diese Werthe ab von dem Unterschied einerseits der bekannten Oxydationswärmen der Alkalimetalle (77600 für Na und 82300 für K) und andererseits der Bildungswärme des Wassers (34500 für $^1/_2 H_2O$), so ergiebt sich als *Bildungswärme* der fraglichen Amalgame :



$$Na + Hg = HgNa \quad \ldots + 10300,$$
$$K + Hg_{3/2} = Hg_{3/2}K \quad \ldots + 20300.$$

Berthelot hat ferner Amalgame von verschiedener Zusammensetzung in vorstehender Weise geprüft und gefunden, dafs Maxima der Bildungswärmen bestehen, nämlich



$$Hg_{12} \text{ flüssig} + K = Hg_{12}K \text{ krystallisirt} \ldots + 34200,$$
$$Hg_6 \text{ „} + Na = Hg_6Na \text{ „} \ldots + 21600.$$

In diesen krystallisirten Amalgamen, deren Zusammensetzung den von Kraut und Popp (2) gegebenen Formeln entspricht, ist die Oxydationswärme des Kaliums auf 48000 cal und diejenige des Natriums auf 56000 cal, die erstere also unter die letztere gesunken, und erklärt sich hieraus die ebenfalls von Kraut und Popp beobachtete Verdrängung des Kaliums in einer Kalilösung durch das Natriumamalgam, wobei das krystallisirte Amalgam $Hg_{12}K$ gebildet wird, welches allein einige Zeit bei Gegenwart von Wasser beständig ist. Aus den für die Amalgame von verschiedenem Zusammensetzungsverhältnifs be-

(1) Compt. rend. **88**, 1108, 1335; ausführlicher Ann. chim. phys. [5] **18**, 433, 442. — (2) JB. f. 1871, 333.

obachteten Wärmeentwicklungen bei der Einwirkung verdünnter Chlorwasserstoffsäure ergiebt sich eine Wärmebindung beim Auflösen der obigen krystallisirten Hydrate in Quecksilber und eine Wärmeentbindung beim Zusatz weiterer Mengen von Alkalimetall zu denselben. Da nun letztere nicht proportional ist den zugefügten Alkalimetallmengen, so schliefst Berthelot auf das Bestehen weiterer fester Amalgame von bestimmter, aber noch unbekannter Zusammensetzung.

Berthelot (1) leitet die *Bildungswärme des Kupferchlorürs* ab zu :



$$Cu + Cl = CuCl \text{ wasserfrei} \ldots + 35600 \text{ cal},$$

nachdem Er gefunden hatte



$$CuCl + Cl + \text{Wasser} = CuCl_2 \text{ verdünnt} \ldots + 27000 \text{ cal}.$$

Der Werth 35600 ist um nahe $^1/_{10}$ von demjenigen von Thomsen (2) verschieden, dessen angewandtes Kupferoxydulhydrat von sehr zweifelhafter Zusammensetzung sei.

J. Thomsen (3) giebt folgende *Bildungswärmen von kohlensauren Salzen :*

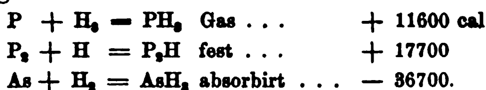
Reaction:	Wärmeentwicklung:
(K_2, O_2, CO)	250940 cal
(Na_2, O_2, CO)	242490
(Ba, O_2, CO)	252770
(Sr, O_2, CO)	251020
(Ca, O_2, CO)	240660
(Mn, O_2, CO)	180690
(Cd, O_2, CO)	151360
(Pb, O_2, CO)	139690
(Ag_2, O_2, CO)	92770
(BaO, CO_2)	55580
(SrO, CO_2)	53230
(CaO, CO_2)	42490
(PbO, CO_2)	22580
(Ag_2O, CO_2)	20060.

(1) Compt. rend. 89, 969. — (2) JB. f. 1875, 84. — (3) Ber. 1879, 2031.

J. Ogier (1) fand die *Verbrennungswärme* des *Siliciumwasserstoffs* SiH_4 zu 324300 cal. Hieraus und aus den bekannten Verbindungswärmen des Siliciums (2) mit Sauerstoff und des Wasserstoffs mit Sauerstoff ergiebt sich die *Bildungswärme* des Siliciumwasserstoffs zu $Si + H_4 = SiH_4$ .... + 24800 cal.

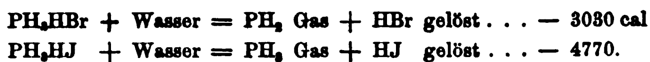
J. Ogier (3) fand die *Bildungswärme des Kieselsäureäthers* $Si(C_2H_5O)_4$, bezogen auf reinen Alkohol und in Wasser gelöste Kieselsäure, gemäfs der beobachteten Zersetzungswärme des Kieselsäureäthers durch viel Wasser in Kieselsäure und Alkohol zu — 11440 cal und gemäfs der Umsetzungswärme des Siliciumchlorids mit überschüssigem Alkohol zu — 11560 cal; also im Mittel zu — 11500 cal. Die Lösungswärme des Kieselsäureäthers in überschüssigem Alkohol wurde zu 1060 cal beobachtet.

Nach J. Ogier (4) sind die von Ihm (5) kürzlich mitgetheilten *Bildungswärmen der Wasserstoffverbindungen des Phosphors und des Arsens* mit einem Rechenfehler behaftet und müssen folgendermafsen lauten:



$P + H_3 = PH_3$ Gas ... + 11600 cal
$P_2 + H = P_2H$ fest ... + 17700
$As + H_3 = AsH_3$ absorbirt ... — 36700.

J. Ogier (6) hat die *Bildungswärmen der Brom- und Jodhydrate des Phosphorwasserstoffs* (7) bestimmt vermittelst Zersetzung derselben durch Wasser, welche folgende Wärmeentwicklungen ergab:



PH_3HBr + Wasser = PH_3 Gas + HBr gelöst ... — 3030 cal
PH_3HJ + Wasser = PH_3 Gas + HJ gelöst ... — 4770.

Zieht man von diesen Werthen die Lösungswärmen von HBr resp. HJ ab, so bleibt die Zersetzungswärme in die beiden gasförmigen Bestandtheile, welche mit entgegengesetztem Vorzeichen die Bildungswärmen giebt:

(1) Compt. rend. 89, 911; Bull. soc. chim [2] 32, 116. — (2) Troost und Hautefeuille, JB. f. 1870, 133. — (3) Compt. rend. 88, 970; Bull. soc. chim. [2] 32, 118. — (4) Compt. rend. 89, 707; Bull. soc. chim. [2] 32, 485 (1). — (5) Vgl. JB. f. 1878, 98. — (6) Compt. rend. 89, 705; Bull. soc. chim. [2] 32, 484. — (7) Siehe auch den vorstehenden Artikel.


PH_3 Gas + HBr Gas = PH_4Br fest . . . + 23080 cal


PH_3 Gas + HJ Gas = PH_4J fest . . . + 24170.

Hiernach berechnet sich weiter als Bildungswärme aus den Elementen :


Br flüssig + H_4 + P fest = PH_4Br . . . + 44100 cal


J fest + H_4 + P fest = PH_4J . . . + 29500.

Folgende Zusammenstellung vergleicht die Bildungswärmen der Phosphorverbindungen mit denjenigen der Ammoniaksalze :


HCl Gas + NH_3 Gas = NH_4Cl . . . + 42500 cal


HBr + NH_3 = NH_4Br . . . + 45600


HJ + NH_3 = NH_4J . . . + 44200


HBr + PH_3 = PH_4Br . . . + 23000


HJ + PH_3 = PH_4J . . . + 24100


Cl + H_4 + N = NH_4Cl . . . + 91200


Br flüssig + H_4 + N = NH_4Br . . . + 81700


J fest + H_4 + N = NH_4J . . . + 65100


Br flüssig + H_4 + P fest = PH_4Br . . . + 44100


J fest + H_4 + P fest = PH_4J . . . + 29500.

W. Ramsay (1) giebt die nachstehenden auf je 1 g bezogenen *Bildungswärmen* :

Anilin . . .	2747	Toluidin . . .	1281
Picolin . . .	5753	Lutidin . . .	7184
Dipicolin . .	8084	Pyridin . . .	7117
Glycerin . .	— 1364	Pyrrol	4056.
Furfurol . .	5985		

Dieselben sind abgeleitet aus den Verbrennungswärmen der Bestandtheile und den Wärmeentwicklungen bei der Oxydation obiger Verbindungen durch ein Gemenge von 3 Thl. Kaliumchlorat und 1 Thl. Kaliumnitrat, welchem zur Beförderung der Oxydation eine bestimmte Menge Schwefel beigemischt wurde, dessen durch besondere Versuche bestimmter Einfluſs auf die Wärmeentwicklung (2962 cal für 1 g) nebst der Zersetzungswärme des durch die untersuchte Verbindung in Kaliumchlorid umgewandelten Kaliumchlorats in Abzug kam.

(1) Chem. Soc. J. 35, 696.

E. Lecher (1) fand die Verbindungswärme von 44 g Kohlensäure (CO_2) und 34 g Ammoniak ($2NH_3$) zu *carbaminsaurem Ammoniak* bei etwa 17° und 710 mm zu 37700 cal. Es wurden Kohlensäure und Ammoniak das einemal vom Anfangszustande unverbundener Gase, das anderemal von dem Anfangszustande, in welchem sie bereits zu festem carbaminsaurem Ammoniak verbunden sind, in den gleichen Endzustand übergeführt, indem man einerseits das Ammoniakgas von verdünnter Schwefelsäure, das Kohlensäuregas von verdünnter Kalilauge absorbiren liefs und die beiden Flüssigkeiten mischte, und andererseits im Gegenversuche die gleichen Mengen derselben Säure und derselben Lauge mischte unter gleichzeitiger Auflösung der entsprechenden Menge festen carbaminsauren Ammoniaks. Die Bestimmung der Temperaturanstiege und der Wärmecapacitäten ergiebt die beiderseitigen Wärmeentwicklungen, deren Unterschied die obige Bildungswärme des carbaminsauren Ammoniaks darstellt.

H. Boutmy (2) ist durch die in der Pulverfabrik von Vonges 1872 eingeführte Fabrikation von *Nitroglycerin* aus Glycerinschwefelsäure und Salpeterschwefelsäure zu einer thermochemischen Untersuchung veranlafst worden.

Verfahren von Vonges:		Directes Verfahren:	
100 Glyc. + 300 Schwefls.	+ 14000 cal	100 Glyc.	0 cal
280 Schwefls. + 280 Salptrs.	+ 5400	600 Schwefls. + 280 Salptrs.	+ 9000
Mischung der beiden Doppelsäuren	+ 11400	Mischung d. Salptrschwefls. mit 100 Glyc.	+ 21900
Gesammte Wärmeentwickl.	+ 30800	Gesammte Wärmeentwickl.	+ 30900
Temperaturerhöhung in einem für die Wärme undurchdringlichen Gefäfs durch die Mischung der beiden Doppelsäuren	$\frac{11400}{0{,}980 . 0{,}53} = 21{,}9^0$	Temperaturerhöhung in einem für die Wärme undurchdringlichen Gefäfs durch die Mischung von Salptrschwfls. und Glycerin	$\frac{21900}{0{,}980 . 0{,}53} = 42{,}1^0$

0,53 ist die gefundene specifische Wärme der Gesammtmischung.

(1) Wien. Acad. Ber. (2. Abth.) 78, 711 bis 728. — (2) Compt. rend. 89, 414.

Der Vorgang bei dem Verfahren von Vonges scheint sehr langsam zu sein und sonderbarer Weise zeigt die folgende Tabelle, daſs die in einem gewissen Augenblick entwickelte Wärmemenge ganz und gar in keinem bestimmten Verhältniſs steht mit der Nitroglycerinausbeute durch in diesem Augenblick vorgenommenes Eingieſsen der Flüssigkeit in Wasser:

Zeitdauer:	Sofort	1 Stunde	2 St.	3 St.
Wärmeentwicklung:	9000	9000 + 1500	10500 + 600	11100 + 200
Nitroglycerinausbeute:	Spuren	100	100 + 30	—

Zeitdauer:	4 St.	12 St.	24 St.	insgesammt
Wärmeentwicklung:	11300 + 100	11400 + 0	11400 + 0	11400
Nitroglycerinausbeute:	130 + 20	150 + 30	180 + 20	200.

Daher können sich $^8/_{10}$ der Wärme entwickeln ohne daſs scheinbar sich mehr als eine Spur Nitroglycerin gebildet hat. Aber die gebildete Glycerinmenge ist schon in den ersten Augenblicken recht groſs und steht stets mit der entwickelten Wärme in einem sicheren Verhältniſs. Nur wird das Nitroglycerin, welches in Berührung mit sehr concentrirten und mit sehr verdünnten Säuren beständig ist, aber sich leicht zersetzt in Berührung mit Säuren von mittlerer Concentration, bei seiner anfänglichen Suspension in der Flüssigkeit in Form äuſserst kleiner Kügelchen, welche eine Art milchiger Emulsion bilden, durch Eingieſsen in Wasser fast ganz zersetzt in Folge der groſsen Oberfläche, welche die in saurer, stetig Wasser aufnehmender Hülle sich befindenden Glycerintheilchen bieten. Bei längerer Dauer bis zum Eingieſsen in Wasser trennt sich das Glycerin nach und nach von der sauren Flüssigkeit und steigt zur Oberfläche, wodurch die Zersetzung stetig abnimmt. Für diese Auffassung spricht u. a. auch folgender Versuch: Löst man reines Nitroglycerin in Salpetersäure, setzt hierauf Schwefelsäure zu, welche seine Ausscheidung unter Bildung einer milchigen Flüssigkeit bewirkt, und gieſst diese sofort in Wasser, so findet man kaum Nitroglycerin wieder; aber je länger man vorher der Abscheidung zu ihrer Vollendung Zeit läſst, um so

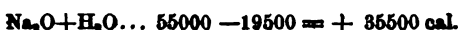
mehr Nitroglycerin findet man wieder, dessen anfängliche Gegenwart bei diesem Versuch sich nicht in Abrede stellen läfst.

N. Beketoff (1) hat die *Hydratationswärme des wasserfreien Natriumoxyds* bestimmt und die beobachtete *Nichteinwirkung von Natrium auf Natriumhydroxyd* sowie *Einwirkung von Wasserstoff auf wasserfreies Natriumoxyd* thermochemisch erklärt. Man hat


$Na_2O + H_2O + aq$ . . . . + 55000 cal (Beketoff)


$Na_2O, H_2O + aq$ . . . . . + 19500 cal (Berthelot),

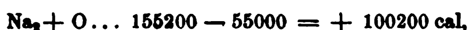
wonach


$Na_2O + H_2O$ ... 55000 — 19500 = + 35500 cal.

Ferner hat man


$Na_2 + O + aq$ . . . . . + 155200 cal (Thomsen),

wonach


$Na_2 + O$ ... 155200 — 55000 = + 100200 cal,


$2\,NaOH + Na_2 = 2\,Na_2O + H_2$ ... 100200 — (69000 + 35500) = — 4300 cal.

Daher wirkt Natrium auf Natriumhydroxyd bei Rothglühhitze nicht ein, während gemäfs der umgekehrten Reaction $2\,Na_2O + H_2 = 2\,NaOH + Na_2$ das Natriumoxyd durch Wasserstoff leicht in Natriumoxyd und Natrium zersetzt wird.

Berthelot (2) hat eine, wenn auch nach 3 Jahren noch nicht vollständige Zersetzung von *Selenwasserstoffgas durch Quecksilber* beobachtet, während mit Schwefelwasserstoff die entsprechende Reaction nicht in bemerkenswerther Weise stattfindet. Er erklärt dieses Verhalten durch die Verschiedenheit der Bildungswärmen von Schwefelwasserstoff und Selenwasserstoff : $H_2 + S = H_2S$ ... + 4600 cal; $H_2 + Se = H_2Se$ ... — 5400 cal. Unter sonst gleichen Verhältnissen mufs also die Zersetzung des letzteren Gases leichter sein als diejenige des Schwefelwasserstoffs. Ebenso wird der *Chlorwasserstoff* durch *Quecksilber* nur bei hoher Temperatur zersetzt, dagegen der *Bromwasserstoff* langsam in der Kälte, weil die Bildungswärme des Bromwasserstoffs aus den gasförmigen Elementen (+ 13500) bedeutend geringer ist als

(1) Ber. 1879, 856 (Corresp.). — (2) Compt. rend. 89, 684; Ann. chim. phys. [5] 18, 397.

diejenige des Chlorwasserstoffs (+ 22000). In allen derartigen Fällen zersetzen sich entsprechende Körper um so leichter, je geringer ihre ursprüngliche Bildungswärme ist.

Berthelot (1) hat mit dem von Wurtz (2) entdeckten sogenannten *Kupferhydrür* unter Anwendung verschiedener Proben die thermische Reaction :

$$CuH + (HCl + 4\,H_2O) = CuCl + H_2 + 4\,H_2O \ldots + 7900,\ + 2700,\ + 3850$$

beobachtet. Hiernach wären die Bildungswärmen :



$$Cu + H = CuH \ldots - 8700,\ - 3500,\ - 4600.$$

Nach diesen verschiedenen Wärmeentwicklungen könne die Substanz weder für eine gleichartige noch für eine bestimmte gehalten werden und angestellte Analysen führten zu dem Schlufs, dafs die Substanz Constitutionswasser, Sauerstoff und Phosphor in beträchtlichen Mengen enthalte. — Ad. Wurtz (3) bemerkt, dafs Er selbst angegeben habe, das Kupferhydrür entwickle weniger Wasserstoff als der Formel Cu_2H_2 entspreche, und dafs nach von van der Burg wieder aufgenommenen Analysen das nach Seiner Vorschrift dargestellte Kupferhydrür etwas metallisches Kupfer und etwas Kupferphosphat enthalte. Demnach könne Er die Formel Cu_2H_2 aufrecht erhalten. — Berthelot (4) hält in Seiner Antwort das Constitutionswasser für den am wenigsten bestreitbaren Bestandtheil.

Lorin (5) hat vorläufige Untersuchungen über die Einwirkung von *Säuren auf Salze* bei Ausschlufs von Wasser als Lösungsmittel mitgetheilt. Die Substanzen wurden in einem Tiegel von unglasirtem Porcellan zusammengebracht, ein Quecksilberthermometer mit kleinem Gefäfs diente als Rührer und Indicator. Manchmal waren die Reactionen äufserst langsam. Aber in allen Fällen zeigte der Sinn der Ergebnisse im Allgemeinen eine mehr oder weniger deutliche chemische Wirkung, welche für die fetten Säuren abnimmt von der Ameisensäure

(1) Compt. rend. **69**, 1005. — (2) Ann. chim. phys. 1844 [3] **11**, 250. — (3) Compt. rend. **69**, 1066. — (4) Compt. rend. **70**, 1097. — (5) Compt. rend. **69**, 1029.

nach jedem ihrer aufeinander folgenden Homologen hin. Auch die Härte des Products, deren höchster Grad mitunter erst nach einem Tage zu beobachten war und nicht immer der Intensität der Wärmeentbindung entsprach, diente als Kennzeichen der Einwirkung. Manche Salze, wie die trockenen Sulfate des Natriums, des Zinks, des Kupfers entbinden mehr Wärme mit Wasser als mit den organischen Säuren.

Nach L. C. de Coppet (1) läfst sich die von Ihm (2) beobachtete *Wärmeentbindung* beim Zusammenbringen von *wasserfreiem schwefelsaurem Natron und Wasser*, welche eine den Siedepunkt des Wassers übersteigende Temperaturerhöhung hervorbringen kann, nicht durch die Thomsen'sche (3) Annahme erklären, dafs sich das Hydrat Na_2SO_4, H_2O bilde. Denn beim langsamen Erwärmen einer bei 35 bis 40° gesättigten Lösung von schwefelsaurem Natron in geschlossenen Gefäfsen bilden sich harte, zuweilen durchsichtige Krystalle von wasserfreiem schwefelsaurem Natron. Ferner erhält man durch Schmelzen von Glaubersalzkrystallen bei 33° eine Lösung mit überschüssigem Salze in Form eines krystallinischen Pulvers, welches beim Versuch der Trennung von der Mutterlauge unter Erwärmung zu einer festen Masse zusammenbackt, die 1 bis 2 Mol. Wasser enthält.

R. Engel und Moitessier (4) haben mit Chloroform gemischtes Chloralhydrat destillirt und aus der anfänglichen Trübung und nachherigen Scheidung des Destillats in zwei Schichten auf die Gegenwart von Wasser und hiernach auf die *Dissociation des Chloralhydrats* geschlossen, welche also bei ungefähr 61° in einer Atmosphäre von Chloroform statt hatte.

L. Troost (5) wendet *gegen* die Beweiskraft dieser Versuche ein, dafs bei hinreichender Menge von Chloroform das Wasser mit dem Chloroform übergeht und wasserfreies Chloral mit Chloroform in dem Siedegefäfs zurückbleibt, wiewohl bei 61°

(1) Ber. 1879, 248. — (2) JB. f. 1874, 48. — (3) JB. f. 1878, 236. — (4) Compt. rend. 88, 285. — (5) Compt. rend. 89, 229.

die Maximalspannung des Wasserdampfs von 50,2 mm unter derjenigen des Chlorals liegt. Daher werde das *Chloral* durch eine *chemische Wirkung* des *Chloroforms* zurückgehalten.

E. Wiedemann und R. Schulze (1) haben die Dämpfe von *Chloralhydrat* durch eine Asbestschicht diffundiren lassen und aus Bestimmungen des Kohlenstoffgehalts und Wasserstoffgehalts des Destillats in letzterem auf überschüssiges Wasser geschlossen, welches wegen seines geringeren Molekulargewichts 18 rascher durch den Asbestpfropf geht als das andere *Zersetzungs*product Chloral von dem Molekulargewicht 147,5. Schon bei gewöhnlicher Temperatur gab Chloralhydrat in einem Exsiccator an in einer besonderen Schale befindliches Phosphorsäureanhydrid Wasser ab.

Alex. Naumann (2) hat ganz einfach *Chloralhydrat* der theilweisen Destillation unterworfen und die Zusammensetzung der Destillate und Rückstände untersucht, um den Einwurf der Einwirkung einer dritten Substanz auszuschliefsen. Spaltet sich durch die Destillation das Chloralhydrat, dessen Siedepunkt zu 96° bis 98° angegeben wird, beim Uebergang in die Dampfform in Chloral und Wasser, so war zu erwarten, dafs bei einer durch die Wärmeentziehung im Steigrohr stattfindenden Zurückführung eines gröfseren Bruchtheils des Dampfgemisches in die flüssige Form aufser der Rückbildung von Chloralhydrat auch die Bildung von flüssigem Wasser wegen seines höheren, erst bei 100° liegenden Siedepunkts in stärkerem Verhältnifs stattfinden müsse, als die Bildung von flüssigem, schon bei 94,5° siedendem Chloral. Mit dem uncondensirten Dampfgemisch mufste also ein Ueberschufs von Chloral in das Kühlrohr und von da in die Vorlage gelangen, während ein Ueberschufs von flüssigem Wasser aus dem Steigrohr in das Destillationsgefäfs zurückkehren mufste. Diese Vermuthung wurde vollkommen bestätigt durch die Bestimmung der Chlorgehalte der Destillate und Rückstände, aus welchen einerseits das überschüssige Chloral in der

(1) Ann. Phys. [2] 6, 293. — (2) Ber. 1879, 738.

Vorlage (in verschiedenen Versuchen bis zu 41,4 Proc.) und andererseits das überschüssige Wasser im Siedegefäfs (in anderen Versuchen bis 16,8 Proc.) berechnet wurden. Das allmähliche Steigen des Siedepunkts bei der Destillation erklärt sich durch die stetig zunehmende Anreicherung an Wasser im Siedegefäfs, dessen Inhalt nach dem Erkalten neben ausgeschiedenem Chloralhydrat eine gesättigte wässerige Lösung des letzteren darstellt, wie der übereinstimmende Chlorgehalt mit einer bei gleicher Temperatur besonders hergestellten gesättigten Chloralhydratlösung bestätigte. Hiernach mufs man auf den Zerfall des Chloralhydrats in Chloral und Wasser beim Uebergang in Dampfform schliefsen, da ohnehin die beobachteten Dampfdichten des Chloralhydrats, nämlich 2,76 bei höherer Temperatur (1) sowie 2,81 bei 100° und 2,83 bei 78,5° (2), einer vollständigen Zersetzung in C_2HCl_3O und H_2O entsprechen, welche 2,86 verlangt, während der unzersetzten Verbindung die doppelte Dichte 5,72 zukommen müfste.

Nach L. Troost (3) können die vorerwähnten Versuche von Wiedemann und Schulze und von Naumann nur eine gewisse Dissociationsspannung des Chloralhydrats beweisen, aber nicht die Abwesenheit auch von unzersetztem Chloralhydrat in der Gasmischung.

Moitessier und R. Engel (4) fanden die *Dissociationsspannung des Chloralhydrats* bei 110° und 60° zu ungefähr 880 mm und 146 mm. Die *Dichte* bei 100° im Dampf von wasserfreiem Chloral betrug bei einer Spannung, welche geringer war als die Hälfte der Dissociationsspannung des Hydrats, im Mittel 2,69; bei einer Spannung, welche höher war als die Hälfte der Dissociationsspannung des Hydrats, 2,56; im Wasserdampf betrug dieselbe bei einer Spannung, welche höher war als die Hälfte der Dissociationsspannung im Mittel 2,58. Wurde Chloralhydrat in Anhydriddampf bei einer Spannung über der Dissocia-

(1) Dumas, Ann. chim. phys. 1834, **56**, 136. — (2) Alex. Naumann, JB. f. 1876, 105. — (3) Compt. rend. **89**, 306. — (4) Compt. rend. **88**, 861; Chem. Centr. 1879, 413.

tionsspannung des Hydrats gebracht, so änderte sich das Quecksilberniveau nicht. Wurde in Wasserdampf bei einer Spannung über der Hälfte der Dissociationsspannung des Chloralhydrats bei 100° ein bekanntes Gewicht Anhydrid eingeführt, so trat keine Verbindung ein wie die Dichtebestimmung lehrte. Brachte man in Chloralanhydriddampf bei einer Spannung über der Dissociationsspannung des Hydrats bei 60° eine kleine Menge Wasser, so stieg das Quecksilber in der Röhre; es hatte also eine Verbindung stattgefunden.

Ad. Wurtz (1) weist nach, daſs die Dämpfe von *Wasser* und von *Chloral* beim Mischen unter verschiedenen Drucken und bei verschiedenen, bis zu 61° herabgehenden Temperaturen niemals auch nur die geringste Temperaturerhöhung veranlassen. Daher sei die *Dissociation* des Dampfs des *Chloralhydrats* vollständig bei 100° und selbst bei 61°. — Berthelot (2) hält die Versuchsfehler für viel zu groſs, um die Wärmewirkungen, um die es sich handeln könne, festzustellen. Auch sei die Verbindung von Chloral und Wasser keine augenblickliche. — Wurtz (3) hält die Annahme für nicht zulässig, daſs die in dem Behälter durch den beständigen Zufluſs der Dämpfe nach Berthelot entbundene Wärme sich nur auf die in einem Bad von siedender Flüssigkeit befindlichen Wände und nicht auch auf das inmitten der Dämpfe befindliche Thermometer übertragen solle, zumal ein spurenweiser Gehalt des Chlorals an Chlorwasserstoff sofort eine merkliche Temperaturerhöhung verursache und Er bei einem vergleichenden Versuche mit Stickoxyd und Sauerstoff in dem fraglichen Apparat eine Temperaturerhöhung von 30° und bei einem groſsen Ueberschuſs von Sauerstoff immerhin eine solche von 6,8° beobachtet habe. — Berthelot (4) beharrt auf der Unzulänglichkeit der Versuche von Wurtz, da Dieser die Fehlergrenzen nicht festgestellt habe. — Wurtz (5) macht bezüglich der von Berthelot aus den

(1) Compt. rend. **69**, 190. — (2) Compt. rend. **69**, 271. — (3) Compt. rend. **69**, 337. — (4) Compt. rend. **69**, 391. — (5) Compt. rend. **69**, 429.

Verdampfungswärmen des Chloralhydrats, des Chlorals und des Wassers abgeleiteten Verbindungswärme von Wasser und Chloral im Gaszustand auf die um 15 Proc. verschiedenen Ergebnisse 1980 und 1480 aufmerksam und auf den Umstand, dafs das Resultat vom einfachen zum doppelten Werth schwankt, je nach der Wahl der von Berthelot gegebenen einzelnen Versuchswerthe. — Ferner hat Wurtz (1), gemäfs den Anforderungen Berthelot's (2), Seinen Apparat mit doppelten Wänden hergestellt, so dafs die innere von beiden Seiten mit der Dampfmischung in Berührung war. Auch auf diese Weise konnte weder bei gewöhnlichem Druck noch bei 160 mm eine Temperaturerhöhung auch nur um $^{1}/_{20}{}^{0}$ festgestellt werden, während Stickoxyd, welches mit dem 20 fachen Volum Stickstoff verdünnt war, mit Luft bei 69° eine Temperaturerhöhung von 3,2° gab. — Doch auch dieses Verfahren erklärt Berthelot (3) für unfähig zur Lösung der gestellten Aufgabe, da wiederum die Grenzen der besonders namhaft gemachten Versuchsfehler nicht festgestellt worden seien. — Aufserdem hatte H. Sainte-Claire Deville (4) überhaupt die Anwendbarkeit der Wurtz'schen Methode in Abrede gestellt, mit Bezugnahme auf die Ungültigkeit des Dalton'schen Gesetzes für die Mischung von Gasen und behauptet, dafs selbst die Beobachtung einer Temperaturerhöhung beim Mischen der Dämpfe von Wasser und Chloral eine Verbindung derselben nicht beweisen würde, da Gase in der Nähe ihres Condensationspunktes beim Mischen eine Druckverminderung bis unter die Hälfte zeigen könnten, ohne dafs eine chemische Verbindung statthabe. — Wurtz (5) macht auf einige wesentliche Versehen Deville's aufmerksam, erinnert daran, dafs Er einen Theil Seiner Versuche bei niederen Drucken mit über die Siedepunkte erhitzten Dämpfen angestellt habe, die sich wie wirkliche Gase verhalten mufsten, für welche das Dalton'sche Gesetz gültig sei sofern das Ma-

(1) Compt. rend. 89, 1063. — (2) Compt. rend. 89, 272. — (3) Compt. rend. 89, 1099. — (4) Compt. rend. 89, 803. — (5) Compt. rend. 89, 1062.

riotte'sche zutreffe und nicht eine chemische Einwirkung statthabe. Um Seine Beweisgründe aus der endlosen Discussion kurz zu wiederholen, so sei der Dampf des Choralhydrats keine Verbindung sondern eine Mischung : 1) weil er wie eine Mischung der Dämpfe von Wasser und wasserfreiem Chloral diffundire, nach E. Wiedemann und R. Schulze (1); 2) weil das Chloralhydrat beim Sieden in Wasserdampf und wasserfreies Chloral zerfalle, die sich trennen liefsen durch Chloroform, nach Engel und Moitessier (2), oder durch einfache fractionirte Destillation, nach Naumann (3); 3) weil sich der Dampf des Chloralhydrats gegenüber einem hydratwasserhaltigen oder wasserfreien Salz, dem wasserhaltigen oder wasserfreien Kaliumoxalat, wie eine wasserdampfhaltige Mischung verhält, nach Wurtz (4); 4) weil die beiden Dämpfe beim Zusammentreffen nicht die geringste Wärmeentbindung geben, nach Wurtz (5).

R. Engel und Moitessier (6) haben die *Dissociation des Schwefelammoniums* untersucht. Eine Mischung von 2 Vol. Ammoniakgas und 1 Vol. Schwefelwasserstoff gab bei gewöhnlicher Temperatur Ammoniumsulfhydrat und 1 Vol. Ammoniak blieb frei, in Uebereinstimmung mit den Versuchsergebnissen von Bineau (7); das Product dissociirt sich sehr rasch durch Temperaturerhöhung und schon bei 45° nimmt die Gasmischung 3 Vol. ein, in Uebereinstimmung mit den Beobachtungen von Horstmann (8) und von Salet (9), und nicht 2 Vol., wie Deville und Troost (10) behaupten, welche die Dichte von Schwefelammonium zu 1,26 gefunden haben.

Daraufhin theilt H. Sainte-Claire Deville (11) die Einzelheiten der *Dichte*bestimmungen des bei 99,5° widerstandsfähigen *neutralen Ammoniumsulfhydrats* $(NH_4)_2S$ mit, an dessen

(1) Dieser JB. S. 126. — (2) Dieser JB. S. 125. — (3) Dieser JB. S. 126. — (4) JB. f. 1877, 143; f. 1878, 119. — (5) Dieser JB. S. 128. — (6) Compt. rend. [illegible], 1201. — (7) Ann. chim. phys. 1839, [illegible], 26. — (8) JB. f. 1868, 184. — (9) JB. f. 1878, 122. — (10) JB. f. 1863, 17. — (11) Compt. rend. [illegible], 1239.

Darstellungsweise Er sich aber nicht mehr erinnert und das wiederzuerhalten Er vergeblich versucht hat.

R. Engel und A. Moitessier (1) brachten ferner in eine Mischung gleicher Volume Schwefelwasserstoff und Ammoniak bei 50° eine vorher ausgeglühte und unter Quecksilber abgelöschte Kohle bis $^3/_4$ des Gesammtgasvolums absorbirt waren. Nach der Zurücknahme der Kohle erwies sich das rückständige Gas als Schwefelwasserstoff, es wurde durch mit Schwefelsäure getränkten Bimsstein nicht absorbirt. Das aus der Kohle in einem vorher mit Quecksilber gefüllten Rohr durch Erwärmen ausgetriebene Gas gab beim Erkalten nur einige Krystalle, von welchen die rückständige beträchtliche Gasmenge durch Ueberfüllen in ein anderes Rohr getrennt und dann an der vollständigen Absorption durch mit Schwefelsäure getränkten Bimsstein als Ammoniak erkannt wurde. Hiernach verbinden sich Schwefelwasserstoff und Ammoniak nicht zu gleichen Volumen bei 50° und der angebliche Dampf des Ammoniumsulfhydrats ist nur eine Mischung beider Gase.

Isambert (2) erwähnt eigene Versuche, wonach Kohle, welche Ammoniak absorbirt hatte, bei 100° nur eine Spannung von 61 mm zeigte und mehr als $^1/_{10}$ des absorbirten Ammoniaks zurückhielt. Daher würde es hinreichen, daſs die Spannung des Ammoniaks im dissociirten Ammoniumsulfhydrat 60 mm betrage, um die vollständige Zersetzung durch Kohle zu bewirken.

R. Engel und A. Moitessier (3) erwiedern, daſs Sie bei 50° und nicht bei 100° gearbeitet haben, und fügen die weitere Beobachtung bei, daſs eine Mischung gleicher Volume Schwefelwasserstoff und Ammoniak bei 50° an eine geringe Menge Wasser das Ammoniak bis auf Spuren abgiebt, während Schwefelwasserstoff hinterbleibt. In der Kälte werden beide Gase voll-

(1) Compt. rend. **88**, 1353. — (2) Compt. rend. **89**, 96. — (3) Compt. rend. **89**, 237.

ständig absorbirt, aber beim Erwärmen läfst diese Lösung Schwefelwasserstoff mit nur sehr wenig Ammoniak entweichen.

J. B. Hannay (1) hat auch die *Dissociation hydratwasserhaltiger Doppelsalze* nach der früher (2) beschriebenen Methode untersucht. Er kommt zu dem Schlufs, dafs zwei wasserhaltige Salze durch die Bildung eines Doppelsalzes mit dem normalen Wassergehalt die Hälfte der Affinität des wasserfreien Salzes zum Krystallisationswasser einbüfsen, wonach die Doppelsalzbildung mit anderen Formen chemischer Vorgänge vergleichbar sei.

Nach H. C. Dibbits (3) verliert das krystallisirte *Chlorcalcium* ($CaCl_2$, $6H_2O$) in trockener Luft bei gewöhnlicher Temperatur und selbst unter 10° 5 Mol. Wasser, von welchen die ersten 4 leicht, das 5. langsamer verdunstet. Schon bei 80° wird das Salz vollständig wasserfrei in trockener Luft (4). Verliert das Salz sein Krystallwasser unterhalb 130°, so entbindet sich dabei keine Spur Chlorwasserstoff. Die Entwicklung von Chlorwasserstoff wird erst zwischen 130° und 140° merklich, beträgt aber selbst bei vorsichtigem Erhitzen über der freien Flamme höchstens 0,03 Proc. Die Zersetzung des Chlorcalciums durch Wasser hängt allein von der Temperatur ab und nicht von dem Verhältnifs zwischen $CaCl_2$ und H_2O.

J. S. Thomson (5) theilt mit Bezugnahme auf die Alex. Naumann'sche (6) Untersuchung der Zersetzung des Kali-Thonerdealauns Versuche mit über die *Dissociation des Ammoniak-Eisenalauns*. Lösungen von bekanntem Gehalt wurden bis zur beendigten Zersetzung zwei oder drei Minuten lang gekocht. Die bis zur Wiederauflösung des ausgeschiedenen basischen Salzes zugesetzte Menge von sehr verdünnter titrirter Schwefelsäure wurde als Mafs der eingetretenen Dissociation angesehen. Eine Lösung, welche auf 14,4 ccm Wasser mehr als 1 g Ammoniak-Eisenalaun enthält, zersetzt sich nicht beim Siedcn. Mit

(1) Chem. Soc. J. **35**, 456 bis 463. — (2) JB. f. 1877, 139. — (3) Arch. néerland. **12**, 478. — (4) Vgl. Dibbits, JB. f. 1876, 37. — (5) Chem. Soc. J. **35**, 811. — (6) JB. f. 1875, 12; f. 1877, 142.

wachsender Verdünnung nimmt die Dissociation zu. Die Gegenwart von Ammoniaksalzen, sogar in Verbindung mit anderen Salzen als Doppelsalze, steigert die Dissociation. Andere Alkalisalze wirken ähnlich, aber viel stärker.

Elektrisch-chemische Untersuchungen.

Nach C. Friedel (1) zeigt *Topas* senkrecht zur Spaltbarkeit eine Axe polarer Pyroëlektricität; Zinkblende von Picos de Europa ist polar pyroëlektrisch nach den trigonalen Axen; am Quarz sind die Kanten des Prismas abwechselnd entgegengesetzt elektrisch, also die Nebenaxen sind Axen der Pyroëlektricität, nicht aber die Hauptaxe.

W. Hankel hat Seine (2) Untersuchungen über die *thermoelektrischen* Eigenschaften fortgesetzt und berichtet (3) über *Apatit*, *Brucit*, *Cölestin*, *Prehnit*, *Natrolith*, *Skolezit*, *Datolith* und *Axinit*.

E. Ayrton und J. Perry theilen mit (4), dafs Sie ausführliche Messungen über die *elektromotorischen Kräfte* beim Contact von Metallen und Flüssigkeiten sowohl, als Metallen (und desgl. Flüssigkeiten) unter einander, bei verschiedenen Temperaturen (z. B. Hg von 20° und Hg von 40°) angestellt haben.

B. Osgood Peirce (5) hat die *elektromotorischen Kräfte von Gasbatterien* untersucht. Betreffs der Zahlen, welche einen bedeutenden Einflufs des Elektrolyten (einen geringen aber der Concentration) nachweisen, mufs auf die Zusammenstellung der Resultate (a. a. O. S. 118) verwiesen werden.

H. Pellat theilt mit (6) (wie schon durch Hankel (7) bekannt ist), dafs oxydirtes Kupfer in Kupfervitriol durch Be-

(1) Zeitschr. Kryst. 4, 97. — (2) JB. f. 1876, 108. — (3) Jahrb. Min. 1879, 581. — (4) Lond. R. Soc. Proc. 28, 421. — (5) Ann. Phys. [2] 8, 98. — (6) Compt. rend. 89, 227 bis 228. — (7) JB. f. 1877, 155.

lichten seine *elektromotorische Kraft* ändert. Bei einem Daniell-schen Element, dessen Kupfer durch längeres Stehen mit einem graugrünlichen Bezug bedeckt war, nahm die elektromotorische Kraft um ca. $^1/_{40}$ ihres Werthes ab, wenn das Element in die directe Sonne gestellt wurde. Die Wirkung rührt nicht von der Erwärmung her.

R. Blondlot (1) findet die Elektricitätsmenge, welche einen Elektrolyten durchströmt, bis die *elektromotorische Kraft* der Polarisation derjenigen der zersetzenden Kette (von natürlich kleiner elektromotorischer Kraft) gleich ist, nahezu proportional der Polarisation. Sie ist für eine gegebene Elektrode und einen gegebenen Elektrolyten unabhängig vom Sinn der Polarisation.

E. Riecke (2) berichtigt eine frühere Mittheilung (3) dahin, daſs die *elektromotorische Kraft* des Grove'schen *Elementes* in den Einheiten von Siemens und Weber = 19,48 ist (statt 19,80).

C. Fromme (4) hat ausführlich den *Einfluſs der Concentration auf die elektromotorische Kraft* der Elemente von Bunsen, Grove und Daniell untersucht.

F. Beilstein und L. Jawein (5) bestreichen die Metalltheile der Bunsen'schen *Elemente* mit Oleonaphta (ein aus kaukasischem Petroleum bereitetes Schmieröl aus der Fabrik von Ragosin in Nischny-Nowgorod). Dieser Ueberzug schützt die Theile vor dem Verrosten, ohne den Strom merklich zu schwächen.

Erck (6) läſst im *Chromsäureelement* die Flüssigkeit ständig circuliren, um einen constanteren Strom zu erhalten.

Eine von A. Niaudet (7) angegebene Kette besteht aus Zink als negativem und einer Kohlenplatte, welche mit Kohlenstücken umgeben ist, als positivem Pol. Das Zink befindet sich in Kochsalzlösung, die Kohle ist mit Chlorkalk umgeben. Die elektromotorische Kraft ist 1,5 bis 1,6 Volt.; für starke Ströme ist die-

(1) Compt. rend. 89, 148 bis 151. — (2) Ann. Phys. [2] 8, 183. — (3) Vgl. JB. f. 1878, 133. — (4) Ann. Phys. [2] 8, 326. — (5) Ber. 1879, 448. — (6) Chem. News 39, 51. — (7) Compt. rend. 89, 703.

selbe nicht constant, erholt sich aber im Laufe von ca. 2 Stunden wieder.

A. Héraud (1) beschreibt ein Element, welches aufgebaut ist aus Zink und Kohle, welche in eine Mischung von Salmiaklösung, Quecksilberchlorür und Ammoniak eintauchen.

J. H. Gladstone und A. Tribe (2) theilen weitere (3) Versuche *über trockene Zink-Kupferelemente und ähnliche Agentien* mit. Von den Combinationen verschiedener Metalle wurde als die für praktische Zwecke beste eine Combination gefunden, welche in folgender Weise gemacht wird: In eine trockene Flasche wird eine Mischung von grober Zinkfeile (9 Theile) mit 1 Thl. fein vertheiltem Kupfer gebracht und die Flasche mit einem Kork geschlossen, durch welchen eine beiderseits offene Capillarröhre gesteckt ist. Die Flasche wird, horizontal gehalten, in einer mäfsig grofsen Bunsen'schen Flamme erhitzt, bis die Metalle ihren Glanz verlieren und eine gelblichweifse Farbe annehmen. Das Ganze dauert, bei den angegebenen Mengen, ein bis zwei Minuten. Bei gut geleiteter Operation erhält man kleine Klumpen ohne metallischen Glanz; man mufs sich hüten zu stark zu erhitzen, dann erscheinen die Metalle halbgeflossen mit leichtem Glanz. — Als Kupfer verwendet man am besten solches, welches aus Oxyd bei möglichst niedriger Temperatur durch Wasserstoff reducirt worden ist. Chemisch aus Kupfersulfatlösung durch Eisen- oder Zinkfeile niedergeschlagenes ist zu fein vertheilt. — 5 ccm Aethyljodid werden durch 10 g der obigen Mischung bei 90° C. in 8 Minuten in Zinkäthyljodid verwandelt.

Warren de la Rue und H. W. Müller (4) theilen die Resultate der sehr ausgedehnten Fortsetzung Ihrer Untersuchungen über die Entladung der *Chlorsilberkette* mit. Durch Messung der Stromintensität vor und nach Einschaltung der Röhre, welche das Gas enthielt, wurde der Widerstand der Kette (bis zu 11000 Elementen) und der Gasröhre bestimmt und daraus

(1) Compt. rend. **83**, 124. — (2) Chem. Soc. J. **35**, 567. — (3) JB. f. 1875, 95. — (4) Compt. rend. **89**, 637.

die Potentialdifferenz berechnet, welche auf den Elektroden bei constanter Entladung vorhanden war. — Mit abnehmendem Druck fällt zunächst die Potentialdifferenz z. B. von der elektromotorischen Kraft von 10250 Elementen bei 55,5 mm auf 480 bei 0,642 mm; dann aber steigt sie wieder sehr rasch. Bei 0,002 mm sind 11000 Elemente nöthig, die Entladung hervorzurufen, bei 0,00137 mm geht der Strom nicht mehr hindurch. — Werden die Elektroden mit den Polen der Kette verbunden, ohne daſs Entladung zu Stande kommt, so zeigt ein Schwefelsäuremanometer keine Druckänderung. Im Moment aber, wo die Entladung beginnt, steigt der Druck plötzlich z. B. von 56 auf 71,8 mm eine Erscheinung, welche nicht durch Erwärmung bedingt ist (ein in das Gas eingeführtes Thermometer gab nur 0,64° Temperaturerhöhung). Die Drucksteigerung beginnt zu derselben Zeit an beiden Polen, wie eine Trennung des Gasraumes in zwei nur durch eine enge Oeffnung verbundene Kammern zeigte. — Trägt man die Druckkräfte als Abscissen, die zur Entladung erforderlichen Potentialdifferenzen als Ordinaten auf, so erhält man nahezu eine gleichseitige Hyperbel; dasselbe findet statt, wenn man statt der Druckkräfte die Maximalschlagweite als Abscissen wählt. Der Widerstand gegen die Entladung ist daher proportional der Anzahl der zwischen den Elektroden gelegenen Moleküle. Dieſs Gesetz gilt aber nur für plattenförmige Elektroden; bei Spitzen ist die Potentialdifferenz (bei Atmosphärendruck) proportional der Quadratwurzel aus der Schlagweite.

F. Exner und G. Goldschmiedt (1) haben Ihre Versuche *über den Einfluſs der Temperatur auf das galvanische Leitungsvermögen der Flüssigkeiten* auf HCl, NHO_3, SH_2O_4 von stärkerer Concentration ausgedehnt. Der früher bei verdünnten Säuren gefundene eigenthümliche Gang, wonach bei steigender Temperatur abnehmender und zunehmender Widerstand sich fand (2), weicht nun einer regelmäſsigeren Abnahme des Wider-

(1) Wien. Acad. Ber. (2. Abth.) 78, 575. — (2) JB. f. 1878, 144.

standes. Die noch vorhandenen Eigenthümlichkeiten rühren höchst wahrscheinlich von der Aenderung in der Zusammensetzung der Flüssigkeiten bei hoher Temperatur her.

F. Kohlrausch (1) veröffentlicht eine sehr ausgedehnte Untersuchung über das elektrische *Leitungsvermögen* der wässerigen Lösungen von den Hydraten und Salzen der leichten *Metalle*, sowie von Kupfervitriol, Zinkvitriol und Silbersalpeter. Zu den schon früher untersuchten Chloriden der acht verbreiteten leichten Metalle und den Säuren sämmtlicher Salze sind neu hinzu gekommen 158 Lösungen von 40 Körpern. Die Lösungen wurden im Allgemeinen bei mehreren verschiedenen Concentrationen, aufserdem bei den Temperaturen 18° und 26° untersucht; einzelne auch in weiteren Temperaturintervallen. Es ist nicht möglich den reichen Inhalt der Abhandlung auch nur annähernd im Auszuge zu erschöpfen. Wir heben aus dem ersten Theile nur einzelne *Resultate* hervor : Die Leitungsfähigkeit nimmt im Allgemeinen nahezu proportional der Temperatur (ein wenig stärker) zu, nur concentrirte Natronlauge, deren Zähigkeit sich auch sehr stark ändert, macht eine Ausnahme; ihr Leitungsvermögen steigt von — 10 bis 80° auf das 100-fache des Anfangswerthes; $KHSO_4$ macht eine Ausnahme nach der entgegengesetzten Richtung, in gleichem Temperaturintervall ist die Zunahme nur $^2/_3$ des Anfangswerthes. „Dafs diese Erscheinung auf einer Veränderung der Beziehungen zwischen Salz und Säure mit der Temperatur beruhen, dürfte um so weniger einem Zweifel unterliegen u. s. w.“ (a. a. O. S. 26). — Bei der Lösung von *Natriumsulfat* (15 und 25 Proc.) zeigt das Leitungsvermögen dagegen kein besonderes Verhalten bei 34°, so dafs ein Einflufs des Krystallwassers auf das Leitungsvermögen nicht constatirt werden konnte. — Allgemeine Gesetzmäfsigkeiten ergeben sich (a. a. O. S. 145), wenn man die Leitungsfähigkeiten aufsucht, welche verdünnten Lösungen zukommen. Als elektrochemische äquivalente Mengen sollen Mengen bezeichnet werden, welche durch

(1) Ann. Phys. [2] **6**, 1, 145.

denselben Strom in derselben Zeit elektrolysirt werden, also z. B. KCl, $\frac{1}{2}(BaCl_2)$, $\frac{1}{3}(H_3PO_4)$. Die Anzahl der so definirten „elektrochemischen“ Moleküle in der Volumeinheit soll kurz Molekülzahl oder der Molekulargehalt der Lösung (m) genannt werden. Diese nur relativen Zahlen sind in einer Weise gewählt, welche für die Rechnung auf dasselbe hinauskommt, als wenn man für die Volumeinheit das Cubikmillimeter nimmt und dem Wasserstoffatom das Gewicht von ein tausendtel Milligramm zuschreibt. Bei geringen Concentrationen ist die Leitungsfähigkeit einer Lösung annähernd proportional dem Salzgehalt d. h. der Molekülzahl. Das Verhältniſs der Leitungsfähigkeit zur Molekülzahl des gelösten Körpers wird als molekulares Leitungsvermögen λ des Körpers in wässeriger Lösung bezeichnet. Kohlrausch geht nun von der Vorstellung aus (a. a. O. S. 147), daſs in verdünnter Lösung — wo fast nur die molekulare Reibung der Ionen an den Wassertheilchen, nicht aber ihre Reibung aneinander in Betracht kommt — das elektrische Leitungsvermögen (auſser von der Anzahl der gelösten Moleküle) nur von den wandernden Bestandtheilen, nicht aber von deren Verbindung mit einander abhängen wird. Hiernach muſs also jedem elektrochemischen Elemente — z. B. dem H, K, Ag, NH_4, Cl u. s. w. — in verdünnter wässeriger Lösung ein ganz bestimmter Widerstand zukommen, gleichgültig aus welchem Elektrolyten der Bestandtheil abgeschieden wird. Aus diesen Widerständen, welche für jedes Element ein für allemal bestimmbar sein müssen, wird sich das Leitungsvermögen jeder (verdünnten) Lösung berechnen lassen. Die Erfahrung bestätigt diesen Satz, welchen Kohlrausch das *Gesetz von der unabhängigen Beweglichkeit der Ionen* nennt, sehr annähernd. Bezeichnet man mit u und v die aus den Hittorf'schen Ueberführungszahlen ihrem Verhältniſs nach bestimmbaren Geschwindigkeiten des Kations resp. Anions, so zeigt Kohlrausch, daſs $\lambda = u + v$ sein muſs; kennt man daher noch $\frac{u}{v}$, so lassen sich u und v einzeln bestimmen. Dann wäre u und v die „Beweglichkeit“ oder das „molekulare

Leitungsvermögen" des Ions in wässeriger Lösung. Die folgende Tabelle giebt diese Werthe mit 10^7 multiplicirt:

H	$^1/_2 H_2$	OH	J	Br	CN	Cl	K	NH_4	NO_3	ClO_3
278	166	(—141)	—53	—53	—50	—49	48	47	—46	—40
$^1/_2 K_2$	$^1/_2 SO_4$	Ag	$^1/_2 (NH_4)_2$	$^1/_2 CO_3$	$^1/_2 Ag_2$	Na	Fl	$^1/_2 Ba$	$^1/_2 Cu$	$^1/_2 Sr$
40	—40	40	37	—36	32	31	—30	29	29	28
$^1/_2 Ca$	$^1/_2 Mg$	$C_2H_3O_2$	$^1/_2 Na_2$	$^1/_2 SO_4$*)	Li	$^1/_2 Zn$	$^1/_2 Mg$*)	$^1/_2 Zn$*)	$^1/_2 Cu$*)	$^1/_2 Li_2$
26	23	—23	22	—22	21	20	14	12	12	11.

*) In den Sulfaten von Mg, Zn und Cu.

Den mit negativer Elektricität wandernden Ionen ist negatives Vorzeichen gegeben. *Beispiele:* Die molekulare Leitungsfähigkeit von $KClO_3$ ergiebt sich (das Vorzeichen der Zahlen kommt hier nicht in Betracht) als $48 + 40 = 88$. Die λ wäre die specifische Leitungsfähigkeit einer Lösung, welche, der obigen Definition (S. 138) gemäfs, ein Molekül $KClO_3 = (39 + 35{,}5 + 48)$ tausendtel Milligramm Salz im Cubikmillimeter oder 122,5 g im Liter enthält; die Leitungsfähigkeit dieser Lösung wäre also 0,0000088, bezogen auf die des $Hg = 1$. — Für $^1/_2 (Na_2SO_4)$ ist zu addiren $^1/_2 Na_2 = 22$, $^1/_2 SO_4 = 40$, macht 62; für $^1/_2 (MgSO_4)$ $14 + 22$, dagegen für $^1/_2 (MgCl_2)$ $23 + 2 . 49$ u. s. w. — Von den weiteren Resultaten führen wir nur noch an, dafs die Widerstände der Ionen (den Wasserstoff ausgenommen) im Wasser alle durch die Temperatur im nahe gleichen Verhältnifs geändert werden, oder empirisch ausgedrückt, dafs obiges Gesetz nicht nur bei 18° C. gilt, für welche Temperatur es zunächst abgeleitet wurde, sondern allgemein bei mittlerer Temperatur; ferner, dafs wahrscheinlich das elektrochemische Molekül des Kali- und Natronhydrats $^1/_2$ (KHO) und $^1/_2$ (NaHO) ist (S. 186), dafs wässeriges Ammoniak nicht als eine Lösung von Ammoniumhydrat angesehen werden darf (S. 190). Kohlrausch berechnet schliefslich noch die absoluten Geschwindigkeiten, mit welchen sich die Moleküle bei gegebener Stromstärke verschieben, sowie die Kräfte, welche nöthig sind, diese Verschiebungen herbeizuführen. Es müfsten z. B. um die Geschwindigkeit von 1 mm pro Secunde zu erreichen an 1 mg Jod 1300 kg, an derselben Menge Lithium 62000 kg ziehen. Trotzdem sind die elektrolytischen Reibungs-

widerstände von gleicher Ordnung mit denen der capillaren Reibung, wenn man zu molekularen Dimensionen übergeht.

O. Grotrian(1) hat neue *Analogieen zwischen der Fluidität und dem galvanischen Leitungsvermögen* mitgetheilt.

W. Hittorf(2) veröffentlicht die Fortsetzung Seiner Untersuchungen *über die Elektricitätsleitung der Gase.* Nimmt man eine Kette von vielen Elementen (1600 Stück Chromsäureelemente), deren Widerstand relativ gering ist, so gelingt es alle Erscheinungen — auch die Glimmentladung — continuirlich zu erhalten, welche das Inductorium oder auch eine schlecht leitende, mit Regenwasser gefüllte Säule nur periodisch giebt. Bei kleinen Widerständen im Schliefsungsbogen (hergestellt durch Röhren mit Jodcadmium, in Amylalkohol gelöst) erweist sich das Licht, welches die Geifsler'schen Röhren durchsetzt, im rotirenden Spiegel als continuirlich, wird aber discontinuirlich, wenn der Widerstand eine gewisse Gröfse überschreitet, weil dann die Kette nicht mehr die erforderliche Elektricitätsmenge den Elektroden zuführen kann. Die Holtz'sche Maschine giebt nur $^1/_8$ derjenigen Elektricitätsmenge, welche nöthig ist, um eine continuirliche Entladung herbeizuführen. Daher konnten Versuche mit dieser die Erscheinungen nicht geben. Wir greifen einige der Resultate heraus: 1) Das Leitungsvermögen der Gase ist proportional der Stromintensität, gleichgültig ob dieselbe durch Aenderung der elektromotorischen Kraft oder des Widerstandes erreicht worden ist. 2) Die Gase fangen, wie schon E. Wiedemann(3) gezeigt hat, bei Temperaturen, welche weit unter der Glühhitze liegen, an zu leuchten; sie geben Phosphorescenzspectra, die Spectren erster Ordnung. Daher lassen sich die in diesen enthaltenen Linien nicht umkehren. Bei einzelnen Gasen, wie bei Wasserstoff, treten Linien, welche im Phosphorescenzspectrum enthalten sind, auch bei Temperaturen auf, bei welchen das Gas selbstständig leuchtet. 3) Das Licht unserer

(1) Ann. Phys. [2] 8, 530. — (2) Ann. Phys. [2] 7, 553. — (3) Vgl. JB. f. 1879, 159.

gewöhnlichen (Bunsen'schen) Flammen ist nicht durch die Temperatur, sondern durch den chemischen Procefs bedingt und mufs als Phosphorescenzlicht betrachtet werden. 4) Die Temperatur der Gastheilchen, welche positives Licht ausstrahlen, ist sehr niedrig. 5) Bei constantem Strom und sehr kleinem Widerstand bildet sich der Davy'sche Lichtbogen aus, die positive Elektrode ist die heifsere; bei gröfserem Widerstand, kleinerer Stromintensität, geht die Bogenentladung in die stetige Glimmentladung über, die negative Elektrode ist die heifsere. Bei weiterer Zunahme des Widerstandes wird die Glimmentladung discontinuirlich; bei noch stärkerem Widerstand verschwindet das Glimmlicht und die Entladung erfolgt in dünnen, rasch aufeinander folgenden Fünkchen. 6) Bei der Glimmentladung fehlt die Fortführung der Gastheilchen. 7) Die Gasmoleküle, welche die sog. positive Entladung bewirken, zerfallen trotz ihrer niedrigen Temperatur (z. B. NH_3, N_2O). Dieselben leiten dann auch andere Ströme von geringer elektromotorischer Kraft, welche senkrecht gegen die erste Entladungsrichtung verlaufen.

Berthelot (1) macht weitere Mittheilungen über *Ozon und elektrisches Effluvium*. Wasserstoff und Sauerstoff verbinden sich nicht mit einander; Kohlenoxyd und Sauerstoff vereinigen sich, Kohlensäure wird umgekehrt in diese beiden Bestandtheile zerlegt.

E. Drechsel (2) hat *elektrolytische Versuche* mitgetheilt; ein Strom von 4 bis 6 Grove'schen Elementen, welcher zwischen Platinelektroden durch eine Lösung von kohlensaurem Ammoniak geht und dessen Stromrichtung *fortwährend wechselt*, bewirkt durch diese abwechselnde Oxydation und Reduction, dafs sich Platinverbindungen bilden (in 10 Stunden haben sich 0,1 g Platin aufgelöst), welche bei stets in gleicher Richtung fliefsendem Strom nicht entstehen. — Desgleichen entsteht in einer mit

(1) Phil. Mag. [5] 7, 447 aus Ann. chim. [5] 17, 142. — (2) J. pr. Chem. [2] 20, 378.

phosphors. Natron versetzten Traubenzuckerlösung ein bräunlicher, sich leicht abblätternder Ueberzug, welcher erhebliche Mengen Platin enthält.

Benutzt man zwei Thermometer, deren Gefäfse aus Kupfer bestehen, als Elektroden in Kupfervitriollösung, so steigt nach Bouty (1) das als positiver Pol dienende, das andere fällt (ca. $^{1}/_{80}$ Grad). Dasselbe findet statt bei Zinkvitriol und Zinkgefäfsen; Concentration und Neutralität der Lösung haben wenig Einflufs, vorausgesetzt, dafs das Wasser nicht zersetzt wird. Bouty betrachtet diefs als ein dem Peltier'schen analoges Phänomen.

Bouty (2) findet im Gegensatz zu Mills (3), dafs die *elektrolytischen Niederschläge* sämmtlicher Metalle (auch Zink und Cadmium) auf der mit Metall überzogenen Aufsenseite eines Thermometers, welches als Elektrode dient, eine Compression des Gefäfses bewirken. Dieselbe hat direct mit dem Strom nichts zu schaffen, sondern rührt von einer Volumänderung, welche das niedergeschlagene Metall erleidet.

E. Elsäfser (4) hat nachgewiesen, dafs geschmolzene *Legirungen* von Antimon mit Zink, Kupfer, Silber, Zinn, desgleichen Wismuthblei durch den Strom nicht elektrolysirt werden.

Nach den *elektrooptischen Untersuchungen* von J. Kerr (5) werden schlecht leitende Flüssigkeiten, welche sich zwischen zwei Platten befinden, deren eine mit dem Conductor einer Elektrisirmaschine, die andere mit der Erde verbunden ist, doppelbrechend; einzelne Flüssigkeiten werden positiv, andere negativ doppelbrechend.

Magnetisch-chemische Untersuchungen.

H. Becquerel (6) hat Stäbchen aus *Nickel, Kobalt* und weichem *Eisen* von gleichen Dimensionen auf ihren temporären

(1) Compt. rend. **89**, 146 bis 148. — (2) Compt. rend. **88**, 714 bis 716. — (3) Lond. R. Soc. Proc. **26**, 504. — (4) Ann. Phys. [2] **8**, 455. — (5) Phil. Mag. [5] **8**, 85, 229. — (6) Compt. rend. **88**, 111 bis 114.

Magnetismus bei wachsender magnetisirender Kraft untersucht. Das Verhältnifs des temporären Magnetismus des Nickels zu dem des weichen Eisens zeigt folgende Eigenthümlichkeit: mit wachsender magnetisirender Kraft geht es durch ein Minimum (0,4), steigt dann bis zu einem Maximum (0,75) und strebt dann einer constanten Grenze (0,2) zu. Die beigefügten Zahlen gelten für kohlenstoffhaltiges und geschmiedetes Nickel, welches gleichzeitig grofse Coërcitivkraft besitzt. Weniger stark ausgesprochen ist das Verhalten von reinem, geschmolzenem oder porösem Nickel. Diefs verhält sich nahezu wie weiches Eisen. Nickel wird rascher gesättigt mit Magnetismus als weiches Eisen und hat daher bei wachsender magnetisirender Kraft schon constanten Magnetismus, während der von weichem Eisen noch zunimmt. Daraus erklärt es sich, dafs das obige Verhältnifs beider Gröfsen einer constanten niederen Grenze zustrebt. — Kobalt verhält sich dem Nickel ähnlich.

J. Jamin (1) theilt Versuche über die magnetische Undurchdringlichkeit des *Eisens* mit, aus denen folgt, dafs eine Eisenröhre von einer gewissen Dicke (6 mm Wandstärke unter den gegebenen Bedingungen), welche einen Eisenkern umgiebt, denselben fast vollständig vor Magnetisirung durch eine äufsere Spirale schützt.

A. v. Waltenhofen (2) schliefst aus Magnetisirungsversuchen an chemisch reinem (durch H reducirten) *Eisenpulver*, dafs das magnetische Moment, welches ein Eisenstab in einer Magnetisirungsspirale annimmt, gröfstentheils von der magnetischen Wechselwirkung seiner Moleküle herrührt, während die directe Drehung derselben durch den Strom (ohne die Wechselwirkung) nur einen kleinen Theil des beobachteten magnetischen Momentes ergeben würde.

W. W. Jacques (3) hat, im Anschlufs an eine von H. A. Rowland (4) durchgeführte theoretische Behandlung, die *Mag-*

(1) Compt. rend. 88, 1099 bis 1101. — (2) Ann. Phys. [2] 7, 415. — (3) Sill. Am. J. [3] 18, 368. — (4) Daselbst, 360.

netisirungscoëfficienten in der Richtung der Haupt- und Nebenaxen für *Wismuth* und für *Kalk*spath bestimmt. Dieselben sind :

	parallel zur Hauptaxe :	senkrecht zur Hauptaxe :
Wismuth	0,000 000 012 554	0,000 000 014 324
Kalkspath	0,000 000 037 930	0,000 000 040 830.

A. Kundt und W. C. Röntgen (1) haben für gesättigten *Schwefelkohlenstoff*dampf von 100° eine *elektromagnetische Drehung* der *Polarisationsebene* nachgewiesen; desgleichen in *schwefliger Säure* bei 100° C. und einem Druck von 20 atm, ebenso in *Schwefelwasserstoff* von 20 atm bei gewöhnlicher Temperatur.

H. Becquerel (2) hat *Gase* in einer Kupferröhre von 3 m Länge und 0,12 m Durchmesser auf ihre *elektromagnetische Drehung* der *Polarisationsebene* untersucht. Die Röhre war mit sechs grofsen Kupferdrahtspiralen von je 15 kg Draht (3 mm dick) umgeben, der Lichtstrahl hatte die Röhre neunmal durchlaufen. Leuchtgas von 1 atm Druck gab eine Drehung von 6′,8, d. h. 0,00022 von der Drehung einer gleich dicken Schicht Schwefelkohlenstoff unter denselben Umständen. Auch Schwefelkohlenstoffdampf zeigte Drehung.

E. Bichat (3) theilt gleichfalls mit, dafs es Ihm gelungen sei, im Dampf von *Schwefelkohlenstoff* und *Zinndichlorid* die magnetische Drehung der Polarisationsebene nachzuweisen. Der Apparat besteht aus zwei concentrischen Röhren von 3,6 m Länge, welche auf 3 m von Drahtspiralen bedeckt ist. Der ringförmige Raum zwischen beiden Röhren ist von warmem Wasser oder Oel durchflossen. Mit gesteigerter Temperatur bleibt das molekulare Drehungsvermögen constant bis in die Nähe des Siedepunktes, wo dasselbe sich plötzlich stark vermindert.

A. Kundt und W. C. Röntgen (4) theilen Ihre ausführlichen Versuche über die *magnetische* Drehung der *Polarisationsebene* in *Gasen* mit. Alle untersuchten Gase, auch der (magnetische) *Sauerstoff*, drehen im Sinne des sie umfliefsenden Stromes.

(1) Ann. Phys. [2] 6, 332. — (2) Compt. rend. 88, 709. — (3) Compt. rend. 88, 712 bis 713. — (4) Ann. Phys. [2] 8, 278.

H. Becquerel (1) hat mittelst Interferenzstreifen nachgewiesen, dafs die Fortpflanzungsgeschwindigkeit von circular-*polarisirtem Licht* durch ein Flintglasstück sich ändert, wenn dasselbe dem Einflufs des *Magnetismus* unterworfen wird. Die beobachtete Fransenverschiebung stimmt hinreichend mit der aus der Drehung der Polarisationsebene berechneten.

Derselbe (2) theilt als Resultat zweijähriger Beobachtungen mit, dafs das Licht, welches von einer Stelle des Himmels kommt, nicht genau in der Ebene polarisirt ist, welche durch diese Stelle, das Auge des Beobachters und die Sonne geht. Die Abweichungen glaubt Er auf eine Drehung durch den *Erdmagnetismus* zurückführen zu können.

Optisch-chemische Untersuchungen.

W. Crookes (3) hielt vor der British Association zu Sheffield einen Vortrag, welchen Er betitelt „über *strahlende Materie*" (4) oder „Beiträge zur Molekularphysik in hohen Vacuis" (5). „Strahlende Materie" nennt Crookes das bei sehr starken Verdünnungen vom negativen Pol ausgehende Licht. Crookes führt von derselben folgende Eigenschaften an, ohne der bestehenden Literatur, speciell der Untersuchungen Hittorf's (6) zu gedenken : 1) Strahlende Materie übt kräftige phophorogene Wirkung aus; diese bekannte Eigenschaft (Hittorf a. a. O. S. 8) benutzt Er zu mehreren brillanten Versuchen. Wahrscheinlich ist das in Krystallen erregte Phosphorescenzlicht stets so polarisirt, dafs seine Schwingungen in die Richtung der gröfsten optischen Elasticität fallen. 2) Strahlende Materie pflanzt sich geradlinig fort, ohne die Ver-

(1) Compt. rend. **88**, 334. — (2) Compt. rend. **89**, 338. — (3) Sill. Am. J. [3] **18**, 241; Pharm. J. Trans. [3] **10**, 288, 328, 347. Deutsch bei Quandt u. Händel, Leipz. 1879. — (4) JB. f. 1875, 58. — (5) Chem. News **39**, 155. — (6) Pogg. Ann. 1869, **136**, 1 bis 31, 197 bis 235; JB. f. 1869, 158.

einigung mit dem positiven Pol zu suchen; vgl. Hittorf a. a. O. S. 9 : „Das negative Licht fluthet dagegen geradlinig fort und geht bei gröſserer Verdünnung über b (die Anode) beliebig hinaus, unbekümmert, daſs es hier die Anode kreuzt". 3) Strahlende Materie, von einem festen Körper aufgefangen, wirft einen Schatten. (Vgl. Hittorf a. a. O. S. 8 : „Befindet sich unter solchen Verhältnissen irgend ein Gegenstand in dem mit Glimmlicht erfüllten Raume, so wirft er einen scharfen Schatten auf die fluorescirende Wand, indem er eben den Lichtkegel, der von der Kathode als Spitze um seine Oberfläche geht, davon ausschlieſst". 4) Dieselbe übt eine kräftige mechanische Wirkung aus, wo sie auftrifft. Ein Radiometerrädchen, in den Strom des negativen Lichtes gebracht, dreht sich. Dient ein solches als negativer Pol, so fängt es an sich zu drehen, sobald die Verdünnung so weit getrieben wird, daſs der negative Raum sich bis zur Wand des Gefäſses ausdehnt (dieses sich also erwärmt und doch vielleicht nur indirect die Rotation bedingt?). 5) Strahlende Materie wird von einem Magneten abgelenkt (vgl. Hittorf a. a. O. S. 213 : „In der That bewähren sich die Strahlen des negativen Lichtes in ihrem Verhalten gegen den Magneten als einfache Ströme, die, was ihre Richtung betrifft, in die Kathode aus der Umgebung flieſsen"). Eigenthümlich ist aber, wie Crookes als neue Eigenschaft nachweist, daſs parallel gerichtete Ströme strahlender Materie sich abstoſsen, also wie gleichnamig elektrisirte Körper wirken (1); ferner wird bei starken Verdünnungen das negative Licht durch einen Magnetpol, um welchen es rotiren kann, stets in eine Bewegung versetzt, welche entgegengesetzt ist den Ampère'schen Strömen des Poles, welches auch die Richtung der Entladung in dem luftverdünnten Raume sein mag, so daſs sich das negative Licht nicht ohne Weiteres wie ein galvanischer Strom verhält. 6) Strahlende Materie erregt Wärme, wenn ihre Bewegung gehemmt wird (vgl. Hittorf a. a. O. S. 199 und 220 : „Die Stelle des Glases, auf welcher die beiden Bogen

(1) Sill. Am. J. [3] 18, 258.

zusammenstofsen, wird bei kräftigem Inductionsstrom so stark erhitzt, dafs sie oberflächlich schmilzt und theilweise sich verflüchtigt. Es fixirt sich dadurch ganz deutlich die Spirallinie, in welcher die Glimmstrahlen laufen" (unter Einflufs eines Magneten). Crookes zeigt, dafs die Strahlen normal von der Elektrode ausgehen und sich daher, bei Anwendung einer wie ein Hohlspiegel gebogenen Elektrodenplatte, in einen Brennpunkt vereinigen lassen. Ein in diesen Focus gebrachter Iridium-Platindraht läfst sich zum Schmelzen bringen.

H. Settegast (1) hat mittelst des Vierordt'schen *Spectrophotometers* (2) Untersuchungen über die Verdrängung einer Säure durch andere zum Zweck der Prüfung des Berthollet-schen *Verwandtschaftgesetzes* angestellt. *Chromsäure* wird aus ihrer Lösung als Kaliummonochromat durch Schwefelsäure, Ameisen-, Essig-, Butter- und Weinsäure vollständigt verdrängt, durch Kohlensäure nur ca. $^3/_4$. — *Salpetersäure* im *Trinkwasser* läfst sich quantitativ mittelst der Farbenreaction von Diphenylamin bestimmen.

G. Hüfner (3) beschreibt ein *Photometer*, welches den Uebelstand des Vierordt'schen (4), bei welchem eine Aenderung der Spaltbreite auch gleichzeitig eine Aenderung in der Reinheit der Farbe bedingt, vermeidet. Das Licht, welches durch eine Spalthälfte geht, wird durch doppelte Spiegelung polarisirt und seine Intensität geändert, indem es durch einen drehbaren Nicol geht; das Licht der anderen Spalthälfte ist unpolarisirtes, natürliches; seine Intensität wird abgeschwächt durch einen Keil aus Rauchglas, welcher mit einem gleichen Keil aus ungefärbtem Glase zu einer Planparallelplatte vereinigt ist.

Edm. Mills (5) beschreibt ein *Colorimeter*, bestehend aus zwei Glascylindern mit je einer weifsen Platte, welche verschieden tief in eine Flüssigkeit eingetaucht wird.

G. Wyrouboff (6) macht Mittheilungen *über die optischen Eigenschaften isomorpher Mischungen:* Er unterscheidet drei

(1) Ann. Phys. [2] 7, 242. — (2) JB. f. 1870, 171. — (3) Zeitschr. analyt. Chem. 18, 451 (Corresp.); vgl. JB. f. 1877, 181. — (4) JB. f. 1870, 171. — (5) Phil. Mag. [5] 7, 437. — (6) Bull. soc. minéral. de France 1879, Nr. 4.

Gruppen von Mischungen : 1) wo die Stoffe chemisch gleiche Construction haben und auch geometrisch und optisch gleich sind; „optisch gleich“ soll dabei heifsen, dafs die Ebene der optischen Axen in allen Mischungen derselben Stoffe die gleiche Lage behält; 2) chemisch und geometrisch gleich gebaut, optisch verschieden; 3) chemisch gleich constituirt, aber optisch und geometrisch verschieden. — *Erste Gruppe* : chromsaures und schwefelsaures Kali; Kaliumsulfat ist positiv zweiaxig, Kaliumchromat negativ zweiaxig; 6 Proc. des letzteren Salzes ändern schon den Axenwinkel des Sulfates beträchtlich; bei 44 Proc. hat man den Axenwinkel des reinen Chromates, aber noch die Gestalt des Sulfates. Die Einführung von 1 Proc. Chromat vermindert den Axenwinkel Anfangs um 5°, später um 2°, schliefslich nur noch um 0°30′. — *Zweite Gruppe* : Ammonium- und Kaliumsulfat. Ihre optischen Axenebenen liegen nicht krystallographisch gleich. Die Einführung von 1 Proc. Ammoniumsulfat ändert den Axenwinkel um je 4°40′, bis bei 18 Proc. Gehalt die Axen sich kreuzen und einen fast einaxigen Körper geben. Von da ab gehen sie in einer zur ersten Ebene senkrechten auseinander und zwar um je 6°30′ für jedes Procent Ammoniumsulfat. — *Dritte Gruppe* : Sulfate und Chromate von Natrium und Kalium. Sie sind geometrisch nicht isomorph, krystallisiren aber zusammen aus. Eine ziemlich grofse Menge des Natronsalzes (10 bis 15 Proc.) ist nöthig, um die optischen Eigenschaften des Kalisalzes zu ändern. Sie vereinigen sich nicht in allen beliebigen, sondern nur in nahezu atomistischen Verhältnissen.

F. Klocke (1) hat die *optische Structur des Eises*, welches sich unter den verschiedensten Bedingungen gebildet hatte, untersucht. Er findet u. A., dafs auch in denjenigen Fällen, wo Bertin (2) keine gleichmäfsig orientirten Krystalle erhalten konnte, nämlich beim Gefrieren des Wassers in Formen mittelst einer Kältemischung, die Krystalle, der Bertin'schen Regel folgend, ihre optische Axe senkrecht zur Gefäfswand kehren,

(1) Jahrb. Min. 1879, 272. — (2) Vgl. JB. f. 1878, 167.

wenn die Krystallisation ohne Erschütterungen vor sich ging. Auch die an der Oberfläche eines offenen Gefäfses sich bildende noch ganz dünne Eiskruste besitzt eine einheitliche krystallinische Structur, wenn die dicker gewordene Schicht eine solche zeigt, während Bertin glaubt, dafs erst die dickere Schicht gleichmäfsig gebaut sei.

W. N. Hartley (1) hat die *Lichtabsorption* durch *ätherische Oele* und deren Lösungen in Alkohol untersucht. Die *Terpene* $C_{10}H_{16}$ absorbiren vorzugsweise ultra-violett, aber schwächer als Benzol und seine Derivate; die Terpene $C_{15}H_{24}$ absorbiren den brechbareren Theil des Spectrums; weder die Terpene, noch ihre Oxydationsproducte oder Hydrate geben Absorptionsbänder; das von isomeren Terpenen durchgelassene Lichtspectrum ist von einander verschieden; durch Verdünnen mit Alkohol kann die Gegenwart von Körpern der aromatischen Reihe in Oelen entdeckt und in einzelnen Fällen selbst quantitativ bestimmt werden.

J. L. Schönn (2) hat die *Absorption des Lichtes durch Flüssigkeiten*, welche in dicker Schicht (bis zu 1,9 m) angewendet wurden, untersucht. Geprüft wurde : *Methyl-*, *Aethyl-* und *Amylalkohol*; *Essigsäure*; *Ammoniaklösung*; *Salzsäure*; *Kalilauge*; *Chlorcalciumlösung*; *Carbolsäure*.

J. L. Soret und A. Rilliet (3) haben die Absorption der ultravioletten Strahlen durch *Aethyl-*, *Isobutyl-* und *Amylsalpetersäureäther* untersucht; ebenso die Absorption durch *Salpetrigsäureamyl-* und *-äthyläther*. Auch die Dämpfe zeigen merkliche Absorption. Die Einzelnheiten gestatten keinen kurzen Auszug.

Läfst man das Licht des Inductionsfunkens, welcher z. B. zwischen Cadmiumelektroden überspringt, durch eine Quarzlinse concentrirt, auf Flüssigkeiten fallen, welche sich in Quarzgefäfsen befinden, so zeigt sich nach J. L. Soret (4) schöne Fluorescenz bei den Lösungen der Chlorüre von *Cer*, *Lanthan*, *Didym*,

(1) Chem. News 40, 269; Lond. R. Proc. 28, 283; 29, 290. — (2) Ann. Phys. [2] 6, 267. — (3) Compt. rend. 89, 747. — (4) Compt. rend. 88, 1077 bis 1078.

Terbium, Yttrium, Erbium, Itterbium, Philippium, Zirkonium, Aluminium und *Glucinium*; ebenso bei den Sulfaten von *Cerium, Didym, Thorium* und *Zirkonium*. Sonnenlicht hat nicht die zur Erregung nöthigen sehr brechbaren Strahlen; auch wenn man das Licht des Funkens vorher durch eine Glasplatte gehen läfst, verschwindet die Fluorescenz fast vollständig, da die erregenden Strahlen von ihr absorbirt werden.

E. Lommel (1) berichtet über *zwei neue fluorescirende Substanzen*. 1) *Anthracenblau*. Die blauen und violetten Strahlen erregen nur sehr schwach, die orangefarbenen und gelbgrünen dagegen sehr stark. Homogenes Licht ruft Fluorescenzlicht von stärkerer Brechbarkeit hervor. 2) *Disulfodianthracenige Säure*; dieselbe folgt der Stokes'schen Regel (2).

Untersuchungen von O. Lubarsch (3) *über Fluorescenz* bestätigen im Allgemeinen die Resultate von Lommel. Aufserdem erweitern sie den früher (4) von Lubarsch aufgestellten Satz, „dafs bei allen einfach fluorescirenden Substanzen das Absorptionsmaximum an derselben Stelle des Spectrums, wie die brechbarere Grenze des Fluorescenzspectrums liegt"; derselbe gilt allgemein auch für Körper mit Doppelfluorescenz.

E. Hagenbach (5) hält, gestützt auf neue Versuche, an der Ansicht fest, dafs bis jetzt eine Ausnahme vom Stokesschen Gesetz (2) nicht erwiesen sei.

S. Lamansky (6) läfst die einzelnen Farben eines objectiv dargestellten Spectrums auf *fluorescirende Flüssigkeiten* fallen und bewirkt durch passendes Arrangement, dafs Er in einem Spectrometer neben einander das direct an der Oberfläche reflectirte erregende Licht und das Fluorescenzlicht sieht. Er kommt für *Fluorescëin, Eosin, Naphtalinroth* und *Chlorophyll* zu dem Resultat, dafs das Stokes'sche Gesetz (2) für dieselben gültig ist, unabhängig von Concentration und Dicke der Flüssigkeitsschicht. — Von diesen stark fluorescirenden Körpern konnte Lamansky (7)

(1) Ann. Phys. [2] 6, 115. — (2) JB. f. 1852, 142. — (3) Ann. Phys. [2] 6, 248. — (4) Vgl. JB. f. 1874, 156. — (5) Ann. Phys. [2] 8, 369. — (6) Compt. rend. 88, 1192. — (7) Compt. rend. 88, 1351.

ebensowenig wie früher (1) Edm. Becquerel eine Phosphorescenz nachweisen, mochten dieselben im gelösten oder im festen Zustand untersucht werden. Lamansky glaubt daher, daſs Phosphorescenz und Fluorescenz wesentlich verschiedene Vorgänge seien, Becquerel (2) hält sie für wesentlich gleich, nur sei bei fluorescirenden Stoffen die Dauer des Nachleuchtens zu kurz, um mit dem Phosphoroskop nachweisbar zu sein.

E. Lommel (3) glaubt, daſs die Widersprüche mit Seinen Beobachtungen, welche Lamansky gefunden hat, durch ungünstige Versuchsanordnung bei Lamansky bedingt seien, daſs sie auſserdem nur bewiesen, daſs die *mittlere* Brechbarkeit des Fluorescenzlichtes geringer sei als die *mittlere* Brechbarkeit des erregenden Lichtes, den Kern der Frage aber nicht berührten. Lamansky (4) erwidert darauf.

de Klercker (5) füllt zwei gleiche Hohlprismen mit Alkohol und stellt sie hinter einander so auf, daſs ihre brechenden Kanten entgegengesetzt gerichtet sind und keine Ablenkung des durchgehenden Lichtes eintritt. Wird dann dem Alkohol des einen Prismas mehr und mehr Fuchsin hinzugefügt, so trennt sich das Spaltbild in zwei; das eine entfernt sich mehr und mehr nach rechts und breitet sich aus zu einem Spectrum, welches die weniger brechbaren Strahlen A bis D in der normalen Folge enthält; das andere Spaltbild nimmt blau-violette Färbung an, bleibt aber an seiner Stelle. Daraus schlieſst Klercker, daſs die *anomale Dispersion* ganz regulär sei; man könne sagen, das *Fuchsin* lasse die brechbaren Strahlen ohne jegliche Störung durch, während es die weniger brechbaren normal ablenke.

G. Sieben (6) hat die *anomale Dispersion* an verschiedenen Flüssigkeiten, vorzugsweise den Einfluſs der Concentration bei *Cyanin* untersucht.

(1) In Dessen Werke: Das Licht u. s. w. — (2) Compt. rend. 88, 1237, 1252. — (3) Ann. Phys. [2] 8, 244. — (4) Ann. Phys. [2] 8, 624. — (5) Compt. rend. 89, 784. — (6) Ann. Phys. [2] 8, 137.

E. Lommel (1) zeigt, dafs eine aus Seiner Theorie (2) folgende Dispersionsformel

$$n^2 - 1 = \frac{a}{1 - \frac{\lambda_0^2}{\lambda^2}},$$

wo λ_0 die Wellenlänge des Absorptionsmaximums bedeutet, in guter Uebereinstimmung mit der Erfahrung ist. — Derselbe (3) folgert aus Versuchen über die *dichroïtische Fluorescenz des Magnesiumplatincyanürs* (da die Aenderung der Fluorescenzfarbe, welche linear polarisirtes Licht hervorbringt, nur abhängt von der Aenderung des Winkels, welchen die *Normale* — nicht die Polarisationsebene selbst — der Polarisationsebene mit der Krystallaxe einschliefst), dafs *die Lichtschwingungen senkrecht zur Polarisationsebene* vor sich gehen.

Mouton (4) hat die *Dispersion von Quarz* und einem schweren *Flintglas* bestimmt bis zu möglichst grofsen Wellenlängen (0,00214 mm), so dafs das gesammte bekannte Spectrum danach bis zum Ultraviolett gerechnet 2 Octaven und eine Quinte umfafst. Die Dispersion läfst sich nicht durch die Cauchy'sche Formel

$$\frac{1}{n^2} = A + \frac{B}{l^2} + \frac{C}{l^4},$$

eben so wenig durch

$$\frac{1}{n} = A + \frac{B}{\lambda^2} + \frac{C}{\lambda^4}$$

(unter l die Wellenlänge in der Substanz, unter λ die in Luft verstanden), wohl aber durch die Briot'sche

$$\frac{1}{n^2} = Kl^2 + A + \frac{B}{l^2} + \frac{C}{l^4}$$

in befriedigender Uebereinstimmung mit der Beobachtung darstellen.

G. Tschermak (5) hat bei Untersuchung von *Korund*krystallen gefunden, dafs dieselben sich, zumal in ihren am Rande

(1) Ann. Phys. [2] 8, 628. — (2) JB. f. 1878, 168. — (3) Ann. Phys. [2] 8, 634. — (4) Compt. rend. 88, 967; Ann. chim. phys. [5] 18, 145; Compt. rend. 88, 1078, 1189. — (5) Jahrb. Min. 1879, 590.

gelegenen Partien, optisch zweiaxig verhalten, mit negativer Doppelbrechung. Einzelne Stellen der Krystalle aber, besonders in der Mitte derselben, erscheinen einaxig.

Aus Bestimmungen von V. von Lang (1) folgt, dafs der Winkel der optischen Axen bei *Gyps* einen Maximalwerth hat für Licht mittlerer Brechbarkeit (für E = 55°3′, für D = 54°1′, für G = 52°54′). Diese Eigenschaft gilt auch für höhere Temperaturen. — Eine ähnliche Erscheinung (ein Minimum des scheinbaren Axenwinkels in Luft für die Thalliumlinie, nämlich 18°, für Roth und Blau dagegen resp. 20° und 25°) findet sich nach C. A. Tenne (2) beim *β-Dibenzylhydroxamsäureäthylester.*

A. Bertin (3) giebt eine ausführliche Untersuchung *über die idiocyclophanischen Krystalle;* speciell handelt es sich um eine Beschreibung und Erklärung der *Interferenzerscheinungen,* welche gefärbte und gleichzeitig stark pleochroïtische Krystalle in gewöhnlichem, nicht polarisirtem Lichte zeigen und welche durchaus den Ringen u. s. w. gleichen, die doppelbrechende Krystalle in convergirendem polarisirtem Lichte zeigen. Nach Bertin erklären sich dieselben dadurch, dafs das in die Platte dringende Licht in zwei zu einander senkrecht polarisirte Bündel gespalten wird, welche nur eine verschiedene Absorption erleiden. So bleibt ein Antheil natürliches Licht übrig, und aufserdem von dem weniger stark absorbirten Bündel noch ein Theil linear polarisirtes, welches die Erscheinung hervorbringen soll. Das natürliche, gleichmäfsig über die Platte vertheilte Licht macht die Erscheinung verwaschener.

A. Cornu (4) wendet sich gegen diese Erklärung; die dunkeln Büschel seien nur eine Folge der mit der Richtung der Fortpflanzung verschiedenen Absorption. Aufserdem sei das gewöhnliche Himmelslicht stets polarisirt; geneigter Austritt der Strahlen genüge gleichfalls, um den Effect eines unvollkommenen Polarisators hervorzubringen.

(1) Jahrb. Min. 1879, 405; vgl. JB. f. 1878, 166. — (2) Jahrb. Min. 1879, 407. — (3) Zeitschr. Kryst. 3, 449. — (4) Zeitschr. Kryst. 3, 646.

E. Bertrand (1) zeigt, daſs auch bei einaxigen — Bertin hat nur zweiaxige Krystalle angeführt — Krystallen im gewöhnlichen Licht „Büschel“ auftreten; so zeigt eine recht dünne basische Spaltungsplatte von Magnesiumplatincyanür, nahe vor das Auge gehalten, einen violetten kreisrunden Fleck auf zinnoberrothem Grund. Dieſs erklärt sich daraus, daſs die schief durch die Spaltungsplatte sich fortpflanzenden violetten Strahlen stärker absorbirt werden als die rothen und zwar um so mehr, je stärker die Neigung gegen die Axe ist.

E. Mallard (2) macht den Versuch einer allgemeinen Theorie der Absorption in krystallinischen Mitteln, indem Er dabei von einer willkürlichen, wenn auch einfachen Hypothese ausgeht.

M. v. Scherr Thoſs (3) hat Versuche über *künstlichen Dichroïsmus* gemacht. Man kann 1) ein farbiges isotropes Mittel auf eine Glasplatte auftragen und durch Darüberfahren mit einer zweiten Platte in einer bestimmten Richtung dasselbe dichroïtisch machen (chrysamins. Kalium, Indigocarmin, Alizarinbrei); dieselben wirken dann wie Turmalinplatten. 2) Kautschuk wird, wie Kundt gezeigt, durch Zug oder Druck dichroïtisch. Gefärbtes Glas ergab Thoſs keine Resultate. 3) Färbung doppelbrechender Körper nach Senarmont ergaben Demselben vorzugsweise Anhäufung des Farbstoffs in den äuſseren Schichten des Krystalls. 4) Versuche, ein farbloses isotropes Mittel zuerst zu färben und dann doppelbrechend zu machen ergaben kein positives Resultat.

J. W. Brühl (4) hat eine ausführliche Untersuchung über die *Beziehungen der chemischen Constitution organischer Körper zu ihrer Dichte und ihrem Brechungsexponenten* veröffentlicht. Bezeichnet P das Molekulargewicht, n den Brechungsexponenten, d die Dichte des Körpers, so ist das sogenannte Refractionsäquivalent, d. h. der Werth

$$P\left(\frac{n-1}{d}\right),$$

(1) Zeitschr. Kryst. 3, 645. — (2) Zeitschr. Kryst. 3, 646. — (3) Ann. Phys. [2] 6, 270; Jahrb. Min. 1879, 587. — (4) Ann. Chem. 200, 139.

wie Landolt gezeigt hat, fast nur abhängig von der procentischen Zusammensetzung, unabhängig von der Constitution; es läfst sich daher aus den einmal ermittelten Refractionsäquivalenten, welche dem H, C u. s. w. zukommen, berechnen. Die berechneten stimmen aber mit den beobachteten Werthen für eine Reihe von Stoffen nicht überein, wie Gladstone gefunden hat. Diese sind,' wie Brühl nachweist, sämmtlich Verbindungen, in welchen doppelte oder acetylenartige Bindungen des Kohlenstoffs vorkommen. Auf Grund neuer Beobachtungen kommt Brühl zu folgendem hauptsächlichen Resultate: Als das zweckmäfsigste erweist es sich, mit denjenigen Brechungsexponenten zu operiren, welche für unendlich lange Wellenlängen gelten würden (d. h. den aus der Cauchy'schen Formel $n = A + \frac{B}{\lambda^2} + \ldots$ ermittelten Constanten A). Dann gelten, nach den Bestimmungen von Landolt, Hagen und Brühl (von letzterem rührt der Werth her für N) die Atomrefractionen;

C	4,86	Cl	9,53
H	1,29	Br	14,75
O	2,90	N	5,35.

Die Zahlen gelten, so lange keine Kohlenstoffdoppelbindung in der Substanz vorkommt. Ist diefs der Fall, so erhöht *jede* Kohlenstoffdoppelbindung den Werth des Refractionsäquivalents um zwei Einheiten, z. B. ist die Refraction R_A für Valerylen und Diallyl beobachtet resp. 38,7 und 46,0; berechnet aus obigen Zahlen 34,6 und 42,1, eine Differenz also vorhanden von resp. 4,1 und 3,9, entsprechend den zwei Kohlenstoffdoppelbindungen. Bei Benzol und seinen Derivaten ist die Differenz den drei Doppelbindungen entsprechend im Mittel 6. Die Propargylverbindungen, in welchen eine dreifache Kohlenstoffbindung C≡C angenommen wird, zeigen nicht, wie man erwarten sollte, eine noch gröfsere Abweichung von den berechneten Zahlen. Es vermehrt vielmehr die acetylenartige Bindung des Kohlenstoffs die aus der empirischen Formel berechnete Molekularrefraction der Propargylderivate im Mittel nur um 1,8.

W. Rosicky (1) hat mittelst des Jamin'schen Interferentialrefractometers den Brechungsexponenten von *Rufs* bestimmt; Er findet, dafs die Kohlentheilchen beiläufig den Brechungsexponenten des Diamanten, nämlich 2,389 haben, das specifische Gewicht des Graphits, nämlich 2,3 und dafs die linearen Dimensionen des festen Stoffes zu denen der Hohlräume sich verhalten wie 1 : 44. Das specifische Gewicht der Rufsschicht ist 0,05 bis 0,06.

A. Thollon (2) macht Mittheilung über eine neue *Prismencombination à vision directe* von sehr grofsem Dispersionsvermögen. Ein Schwefelkohlenstoffprisma ist auf beiden Seiten nicht mit ebenen Platten, sondern mit Crownglasprismen geschlossen, deren brechende Winkel dem des Schwefelkohlenstoffs entgegengesetzt liegen. Der Winkelabstand der D-Linien ist für ein Flintglasprisma (n = 1,61) von 60° nur 20″, für ein eben solches Schwefelkohlenstoffprisma 45″, für das neue Prisma 2′. — Durch Reflexion der Strahlen an der Grenzfläche und daher wiederholtes Durchlaufen des Prismas wird seine Dispersion gleich der von 16 Schwefelkohlenstoff- oder 31 Flintglasprismen (von 60°). Mit 15- bis 20 facher Vergröfserung bekommt das Spectrum eine Länge von 15 Metern. — Laurent (3), welcher die Prismen geschliffen hat, giebt eine ausführlichere Beschreibung eines Modells.

F. Rossetti (4) theilt die Resultate Seiner Untersuchungen über das thermische *Absorptions-* und *Emissions*vermögen der Flammen und die Temperatur des Volta'schen Lichtbogens mit. 1) Die Durchlässigkeit der Flammen ist sehr grofs, ihre Absorptionsfähigkeit also gering. Kommt die Strahlung von einer Flamme derselben Natur und hat die durchstrahlte Flamme eine Dicke von 0,01 m, so sind die Coëfficienten der Durchlässigkeit und Absorption resp. 0,865 und 0,135, sowohl für euchtende als für nichtleuchtende Gasflammen. 2) Eine Gas-

(1) Wien. Acad. Ber. (2. Abth.) **78**, 417. — (2) Compt. rend. **88**, 80. — (3) Compt. rend. **88**, 82. — (4) Compt. rend. **89**, 781; Ann. chim. phys. [5] **18**, 457.

flamme von 1 m Dicke ist schon fast vollständig adiatherman für das Licht einer Flamme von gleicher Beschaffenheit. 3) Die Strahlungsintensität y einer Flamme von der Dicke ε cm, dem Durchlässigkeitscoëfficienten k = 0,865, läfst sich darstellen als

$$y = a \frac{k^{\varepsilon} - 1}{\lg . \text{nat} . k},$$

wenn a eine von der Natur der Flamme abhängige Constante bedeutet. 4) Das absolute Emissionsvermögen einer leuchtenden Gasflamme ist gleich 1, d. h. dasjenige einer unendlich dicken Flamme ist gleich dem des Rufses bei derselben Temperatur; dasjenige einer nicht leuchtenden Flamme gleich 0,3219. 5) Die Temperatur der beiden Kohlenelektroden des Volta-schen Bogens ist sehr verschieden; für den positiven Pol fand sich eine Maximaltemperatur von ca. 3900°, für den negativen 3150°. Der zwischen beiden befindliche Lichtbogen hatte immer bei verschiedener Dicke und verschiedener Stromintensität ca. 4800°. Sein Strahlungsvermögen ist ungefähr gleich dem einer Bunsen'schen Flamme.

Gouy (1) giebt eine ausführliche Beschreibung Seiner *photometrischen Untersuchungen gefärbter Flammen*, worüber schon im JB. f. 1878, 160 berichtet ist.

E. L. Nichols (2) hat den *Charakter und die Intensität der von glühendem Platin ausgesandten Strahlen* bei verschiedener Temperatur einer ausführlichen quantitativen Untersuchung unterworfen. Zwei Platindrähte werden je durch einen galvanischen Strom glühend gemacht, der eine auf constanter Temperatur gehalten, während die Temperatur des andern von Beobachtungs- zu Beobachtungsreihe wechselt. Die Temperatur des letzteren wird durch seine Ausdehnung bestimmt und zunächst ein willkürlichcs Temperaturmafs (nämlich die Temperatur proportional der Ausdehnung) festgesetzt. Das von beiden ausgehende Licht wird spectralanalytisch zerlegt und das Verhältnifs

(1) Ann. chim. phys. [5] **18**, 5. — (2) Sill. Am. J. [3] **18**, 446.

der Intensitäten der einzelnen gleichen Farben zu einander bestimmt. Um für die verschiedenen Farben dann eine Vergleichung unter einander möglich zu machen wird die subjective Intensität der einzelnen Farben, welche der auf bestimmte Temperatur erhitzte Platindraht giebt, verglichen mit der Intensität der gleichen Farbe im Sonnenspectrum; da die relative objective Intensität derselben von Lamansky mittelst der Thermosäule bestimmt worden ist, so läſst sich daraus schlieſslich die objective Intensität der einzelnen Farben von glühendem Platin als Function der Temperatur darstellen, d. h. die Kirchhoff'sche Function J. Die Temperaturen lagen etwa zwischen 900 uud 1300° (1900 und 1200° des willkürlichen Temperaturmaſses). Einige nummerische Daten sind in folgender Tabelle gegeben; die Temperaturen sind nach dem willkürlichen Maſs gegeben, darunter die ungefähr gleiche Temperatur nach Celsius. Die Zahlen bezeichnen die objective Intensität, wenn diejenige für das Gelb des am stärksten erwärmten Drahtes als 1 angenommen ist. Die erste Columne bezeichnet die betreffende Spectralstelle auf der Kirchhoff'schen Scala, in der zweiten geben wir die ungefähre Farbe.

		1960° C. / 1294	1800° C. / 1238	1700° C. / 1188	1500° C. / 1081	1200° C. / 910
609	Roth (B)	1,7071	0,9470	0,5512	0,0922	0,0097
813	Orange	1,2102	0,6322	0,3667	0,0576	0,0043
1017	Gelb (D)	1,0000	0,5147	0,2774	0,0382	0,0018
1221	Grüngelb	0,3665	0,1844	0,0668	0,0120	0,0004
1423	Grün (vor E)	0,1975	0,0946	0,0447	0,0046	—
1629	Grün (B)	0,1086	0,0512	0,0238	0,0019	—
1833	Grünblau	0,0758	0,0351	0,0131	0,0009	—
2037	„ (vor F)	0,0445	0,0216	0,0075	0,0005	—
2241	Blau	0,0391	0,0176	0,0061	0,0002	—
2445	Indigo	0,0282	0,0128	0,0037	0,0006	—
2648	„	0,0256	0,0108	0,0029	0,0003	—
2853	„ (G)	0,0160	0,0071	0,0017	—	—

J. Violle (1) hat die Strahlung glühenden Platins bei verschiedenen Temperaturen, von 900 bis 1775°, dem Schmelzpunkt

(1) Compt. rend. 88, 171.

des Platins, bestimmt. Nimmt man als Einheit die Intensität des bei 954°, dem Schmelzpunkt des Silbers, ausgesendeten Lichtes, so ergiebt sich die Intensität J *desselben* Lichtes bei der Temperatur t aus $\log J = -8{,}244929 + 0{,}011475\,t - 0{,}000002969\,t^2$. Dieſs giebt :

	800°	900°	1000°	1100°	1200°	1300°	1400°	1500°	1600°	1700°	1775°
J	0,108	0,475	1,82	6,10	17,8	45,2	100	194	327	481	587.

Diese Zahlen geben umgekehrt ein hübsches Mittel, um *Temperaturen* zu bestimmen. — Mit der Dulong-Petit'schen Formel $J = A \, . \, a^t$, für die Strahlung J als Function der Temperatur t, wo A eine für den betreffenden Körper charakteristische Constante ist, stimmen die Beobachtungen nur, wenn man a definirt durch $\log a = m - nt$ ($m = 0{,}011475$; $n = 0{,}000002969$). Die Formel würde ein Maximum für die Strahlung ergeben bei 1933° und bei 2910° wieder gleich der bei 954° sein.

E. Wiedemann (1) zeigt in einem Nachtrag zu der Arbeit (2) *über die Natur der Spectra* durch calorimetrische Messungen, daſs ein Gas beim Durchgang der Electricität bereits weit unter 100° leuchtet.

H. W. Vogel (3) ist es gelungen, das *Spectrum* des *Sauerstoffs* in Geiſsler'schen Röhren (ohne Condensator) von F bis h mittelst sog. „Gelatinetrockenplatten" zu photographiren; selbst schwaches Sonnenlicht photographiren dieselben von h bis A sehr schnell; sie zeigen nur eine Spur von Irradiation.

Derselbe (4) theilt Untersuchungen über die *Spectren des Wasserstoffs, Quecksilbers und Stickstoffs* mit. Es findet sich im Wasserstoffspectrum neben der Linie $H\gamma$, nach Roth zu liegend, eine neue ($\lambda = 4367$), welche mit keiner Linie eines bekannten Stoffes identificirt werden konnte, mit dem Auge, da neben einer Quecksilberlinie gelegen, nicht sicher zu beobachten war, in allen Photographien aber stärker als diese auftritt. — Die nummerischen Daten gestatten keinen Auszug. — Beim Queck-

(1) Ann. Phys. [2] **8**, 298. — (2) JB. f. 1878, 172. — (3) Berl. Acad. Ber. 1879, 115. — (4) Berl. Acad. Ber. 1879, 586.

silberspectrum fand sich, dafs durch Verdünnung resp. Temperaturerniedrigung gerade eine der hellsten („um mit Lockyer zu sprechen längsten") Linie verschwindet, während viel schwächere bestehen bleiben; dafs ferner mit der Temperatursteigerung keineswegs alle Linien an Intensität zunehmen, sondern mehrere gänzlich verschwinden. „Es geht daraus hervor, dafs die Annahme Lockyer's, dafs bei abnehmendem Drucke die kürzesten Linien zuerst verschwinden, nicht für alle Fälle richtig ist." — Die Luftlinien stimmen bei Anwendung verschiedener Metalle nicht mit einander überein.

A. Wüllner (1) macht zu den Beobachtungen von Paalzow (2) über das *Sauerstoffspectrum* und die Photographieen Vogel's von demselben die Bemerkung, dafs dasselbe sich als identisch erweise mit dem früher von Ihm (3) beschriebenen Bandenspectrum. Enthält das Gas Kohlenstoffverbindungen, so tritt bald das Spectrum des Kohlenstoffs besonders stark auf und kann das des Sauerstoffs überstrahlen.

Derselbe (4) kommt auf Seine Erklärung von dem Uebergang des Bandenspectrums in ein Linienspectrum zurück; bei gröfserer Dichte oder dickerer Gasschicht würden sich auch diejenigen Farben geltend machen, für welche das Emissionsvermögen nur gering ist. Man bedarf also nicht der Annahme, dafs sich allotrope Modificationen oder gar neue Elemente je nach den Umständen bilden, welchen die betreffenden Spectren eigen sind. Nur mufs man annehmen, dafs mit gesteigerter Temperatur das Emissionsvermögen nicht für alle Farben in gleichem Mafse zunimmt. — Durch Versuche am Stickstoffspectrum unterstützt Wüllner diese Ansicht.

G. L. Cimician (5) macht eine vorläufige Mittheilung, welche anschliefst an die von Ihm beobachtete Homologie der Spectren verwandter Elemente, d. h. an die Thatsache, dafs die einzelnen *Spectren* der *Elemente* einer Gruppe sich nur dadurch von ein-

(1) Ann. Phys. [2] **8**, 253. — (2) Vgl. JB. f. 1878, 175. — (3) JB. f. 1872, 148 f. — (4) Ann. Phys. [2] **8**, 590. — (5) Wien. Acad. Ber. (2. Abth.) **79**, 8; Chem. News **40**, 285; siehe JB. f. 1878, 178.

ander unterscheiden, dafs ihre Linien gegen das eine oder andere Ende des Spectrums verschoben sind. Läfst man den Inductionsfunken, bei eingeschalteter Verstärkungsflasche, zwischen den Erdalkalimetallen in Wasserstoff überspringen, so bekommt man homologe Spectren. Nur das Magnesiumspectrum ist nicht mit den anderen vergleichbar, da es die minder brechbaren Linien nicht enthält. Schaltet man aber die Flasche aus, so treten in den Spectren von Ca und Sr alle rothen und gelben Linien zurück und ihre Spectren gleichen dann dem des Mg. — Der minder brechbare Theil der Spectren der Erdalkalimetalle entspricht dem betr. Theile des vollständigen Sauerstoffspectrums, so dafs die Spectren der Erdalkalimetalle sich zusammensetzen aus dem des Mg und der weniger brechbaren Hälfte des O. Cimician erinnert daran, dafs sich auch die Atomgewichte ebenso ausdrücken lassen [$24 + 16 = 40$ (Ca); $24 + 4 . 16 = 88$ (Sr); $24 + 7 . 16 = 136$ (Ba)]. — Eine wegen dieser Beziehungen vorgenommene Untersuchung des *Cyanspectrums* ergab, dafs dasselbe aus zwei Hälften besteht, deren eine dem minder brechbaren Theile des N-, die andere dem stärker brechbaren Theile des C-Spectrums homolog ist. — Cimician schliefst, dafs die Homologie der Spectren sich daraus erkläre, dafs die Elemente solcher natürlichen Gruppen aus gleichen Componenten beständen.

J. N. Lockyer (1) giebt eine Uebersicht Seiner Untersuchungen in den letzten 4 Jahren über Spectralanalyse. Ursprünglich von der Idee ausgehend, dafs es durch die Bestimmung der Linien, welche den *Spectren* mehrerer *Elemente* gemeinsam sind, möglich sein würde, zu entscheiden, welche Linien von Verunreinigungen herrühren, kam Er allmählich zu der Ueberzeugung, dafs eine grofse Anzahl von Coïncidenzen dadurch nicht zu erklären seien. Vielmehr glaubt Er, dafs die Elemente durch hohe Temperatur dissociirt werden und dafs daher mit gesteigerter Temperatur neue Linien auftreten können, bezw. die thatsächlich

(1) Compt. rend. 89, 148 bis 154; vgl. JB. f. 1878, 170.

neu auftretenden sich so erklären. Es zeigt z. B. Calcium im Volta'schen Bogen weniger Elemente, im Blau zwei helle Linien und eine dunkle auf hellem Grund; bei stärkerem Strom werden die beiden hellen Linien dunkel und an ihrem Rande treten dafür je zwei helle Linien auf. Bei schwachem Inductionsstrom sind alle 3 Linien hell, bei starkem, rasch abfallendem verschwindet die eine Linie ganz, die beiden anderen werden schmaler und schärfer. — Chlorcalcium zeigt bei niederer Temperatur gar keine Linie in Blau, bei höherer nur eine einzige. Die Verbindungen haben also, so lange sie nicht dissociirt sind, ihr Spectrum für sich. Dasselbe gilt von den Elementen. Bei Sternen von verschiedener Temperatur wäre es zu erwarten, daſs der eine Bestandtheil eines Elementes im einen Stern überwiegt, der andere desselben Elementes in einem zweiten. Dieſs tritt in der That ein. Im Sirius, welcher heiſser als die Sonne ist, ist die H-Linie des Calciums eben so breit wie die Linien, des Wasserstoffs, die K-Linie dagegen, welche im Sonnenspectrum dieselbe Intensität aufweist, kann nur schwierig wahrgenommen werden. Endlich ist die K-Linie, nach Huggins, nur halb so breit wie die H-Linie in α aquilae und ist noch eben sichtbar in α lyrae. Die Coïncidenz der Linie h des Wasserstoffs mit einer der blauen Linien des Indiums hat Lockyer zu folgenden Versuchen veranlaſst. Das Spectrum des Inductionsfunkens, welcher zwischen Platinelectroden in Luft überspringt, wird untersucht; da die Luft, obschon sorgfältig getrocknet, noch Wasser enthält, so zeigt sich das Wasserstoffspectrum; denn wird eine Platinelektrode durch eine gleichgestaltete Indiumelektrode ersetzt, so nimmt der Glanz der rothen und blauen Wasserstofflinien bedeutend zu. Daraus schlieſst Lockyer, daſs das Indium Wasserstoff enthält, oder genauer, daſs es diejenige Modification des Wasserstoffs hat, welche die h-Linie liefert. Ersatz des Indiums durch ein mit Wasserstoff beladenes Palladiumstück ergab keine Entstehung des Wasserstoffsspectrums. Der Wasserstoff im Indium kann also nicht als occludirter in demselben sich befinden.

Derselbe (1) findet, daſs der *Natriumdampf* nach einer lang andauernden Destillation in leerem Raum ganz nahe beim Metall nicht mehr die Linie D giebt; weiter davon findet man D allein, darüber endlich das Spectrum des Wasserstoffs allein. Kalium giebt ähnliche Resultate; stets findet sich Wasserstoff.

G. Ciamician (2) theilt ausführlicher Seine Untersuchungen über *Einfluſs der Dichte und der Temperatur auf die Spectren von Dämpfen und Gasen* mit (3). Er steigerte den Druck allmählich von der gröſsten Verdünnung bis (bei Chlor) 180 cm. Mit wachsendem Druck, ebenso bei Einschalten einer Leydener Flasche in den Kreis des Inductionsstromes, ändert sich bei Chlor, Brom und Jod die Intensität der Linien; einzelne verschwinden, andere werden sichtbar. Gleichzeitig tritt ein continuirliches Spectrum hinzu, welches bei Jod schlieſslich alle Linien verdeckt. — Jede Linie, welche in einem der Spectren des einen Elements vorkommt, findet sich mit gleicher Intensität in einem der Spectren des anderen Elementes, so daſs man aus den vielen Spectren — Partialspectren — die unter verschiedenen Umständen entstehen, das vollständige Spectrum des Elementes construiren kann. Diese Linien verhalten sich aber sehr verschieden in den einzelnen Spectren der drei Elemente, so daſs man für jedes Element durch seine beständigsten Linien auch ein charakteristisches Spectrum geben kann. Am meisten ähneln sich : Chlor, sehr verdünnter Bromdampf; verdichteter Bromdampf, mäſsig verdünnter Joddampf; sehr verdünnter Joddampf, Chlor; verdichtetes Chlor, mäſsig verdünnter Jod-, verdichteter Bromdampf. — Dagegen paſst weder sehr verdünntes Chlor noch stark verdichteter Joddampf zum Vergleich mit irgend einem andern Halogen. — *Schwefel* giebt Spectrum erster und zweiter Ordnung, bei groſser Dichte auch in Roth anfangend continuirliches Licht. — Bei *Phosphor* bleibt das Spectrum zweiter Ordnung bei vergröſserter Dichte

(1) Compt. rend. **89**, 1124; Chem. News **39**, 243. — (2) Wien. Acad. Ber. (2. Abth.) **78**, 867 Chem. Centr. 1879, 507, 537, 555. — (3) Vgl. JB. f. 1878, 174.

vollständig unverändert; auch continuirliches Spectrum war nicht bemerkbar. — *Arsen* gab bei vollkommen luftfreier Spectralkugel ein nahezu continuirliches Spectrum erster Ordnung mit allen Farben. Mit wachsender Dichte treten die Linien des Spectrums zweiter Ordnung auf, das continuirliche Licht verschwindet. Die Spectrallinien der Metalle lassen sich leichter verbreitern als die der Metalloïde, dagegen tritt bei den Metallen das continuirliche Spectrum nicht so intensiv auf. Bei Natrium konnte die D-Linie als dunkler Streif auf continuirlich erleuchtetem, ziemlich breitem Hintergrund beobachtet werden.

J. L. Soret (1) hat ein *Didymchlorid* untersucht, welches aus Samarskit hergestellt war (Lösen des Minerals in Salpetersäure, partielle Zersetzung dieser Salze durch Erhitzen, Lösen des beständigsten Theiles, welcher vorzugsweise Yttrium und Didym enthält und 10 bis 12maliges Ausfällen mit Kaliumsulfat; das Aequivalent war so von 116 auf 112,8 gefallen). Er hat es mit einem früheren Didymchlorid, beide in merklich gleich concentrirter Lösung, spectralanalytisch verglichen. Im weniger brechbaren Theil des Spectrums findet Er keinen Unterschied; dagegen sind die drei Absorptionsstreifen in Blau und Indigo : λ = 482,2; 469,1; 444 zwar im Didym des Samarskits sichtbar, aber schwächer als beim anderen Präparat. Umgekehrt : die Absorptionsstreifen λ = 475,8 und 461,8 sind im Didym des Cerits weniger sichtbar, stark hervortretend dagegen im Didym des Samarskits. Soret schliefst aus diesen und anderen Absorptionsstreifen, dafs Sein letzteres Präparat noch einen anderen Stoff als Didym, wahrscheinlich den von Boisbaudran (siehe S. 165) vermutheten Körper enthalte.

Lawrence Smith und Lecoq de Boisbaudran (2) theilen mit, dafs das Absorptionsspectrum einer Lösung von Didymnitrat fast identisch ist mit dem einer Lösung von Didymchlorid. Dagegen bringt ein erheblicher Ueberschufs von Salpetersäure beträchtliche Aenderungen hervor, welche Dieselben

(1) Compt. rend. 86, 422. — (2) Compt. rend. 86, 1167.

beschreiben. — Ganz dasselbe gilt für die Erbiumsalze nach Boisbaudran (1).

Lecoq de Boisbaudran (2) findet im Gegensatz zu Delafontaine (3), daſs die *Didympräparate*, welche aus Samarskit hergestellt sind, gleichfalls die drei blauen Linien (482,2; 475,8; 469,1) zeigen, welche Didym aus Cerit aufweisen. — Boisbaudran (4) hat in den aus *Samarskit* gewonnenen didymreichen Präparaten bei spectralanalytischer Untersuchung mittelst des elektrischen Funkens neue Linien und Streifen gefunden, welche keinem sonst bekannten Körper angehören. Sie scheinen von *einem* Körper zu rühren. Die Wellenlängen der vier nach links abschattirten schmalen Banden sind 578; 566 stärker als die Bande 578; 489 merklich ebenso stark wie 566; 461 stärker als 489. — Das Absorptionsspectrum umfaſst zwei starke Banden im Blau und mehrere weniger scharfe im Grün. Ihre Lagen sind: ungefähr 559 schmal, wenig intensiv; ungefähr 500 schmal, etwas nebelig, ziemlich wenig intensiv; 489 ?; von 486 bis 474 breites und starkes Band, welches die Absorptionsstreifen gleichzeitig in der Lösung vorhandenen Didyms verdeckt; 463 Mitte eines weniger breiten, aber merklich stärkeren Bandes, fällt theilweise auf das schwache Band 461,8 des Didyms. — Das betreffende Metall wurde als schwefels. Kalidoppelsalz gefällt, gleichzeitig mit dem Didym; sein einfaches schwefels. Salz ist etwas weniger löslich, als das des Didyms; sein Oxalat fällt vor dem des Didyms aus; Ammoniak scheidet zunächst das Oxyd des neuen Metalls aus, dann das Didymoxyd.

A. Cornu (5) hat die Wellenlänge für die brechbarsten Strahlen im Spectrum des *Cadmium*, *Zink*, *Magnesium* und *Aluminium* bestimmt. Dieselben sind:

(1) Compt. rend. **88**, 1167. — (2) Compt. rend. **88**, 322. — (3) Compt. rend. **87**, 632; JB. f. 1878, 259. — (4) Compt. rend. **88**, 323. — (5) Arch. ph. nat. [3] **2**, 119.

Mg		Cd		Zn		Al	
309,61		Nr. 10 [1])	346,68	bei Nr. 26 von Cd	213,85	Nr. 29 [2])	202,42
{298,49	stark	„ 17	274,77(?)	„ 27 [2])	209,88	„ 30	198,81
{292,67	schwach	„ 18	257,23	„ 28	{206,34	„ 31	{193,85
285,03		„ 22	232,18		{206,10		{192,87
{280,13	stark	„ 23	231,35	„ 29	202,43	„ 32	{186,02
{279,71	schwach	—	228,85				{185,22
{279,45	stärkste	„ 24	226,55				
{278,99	schwächste	„ 25	219,45				
		„ 26	214,41				

[1]) Bezeichnung von Mascart. — [2]) Bezeichnung von Soret.

B. O. Peirce (1) hat die *Emissionsspectren der Quecksilberhaloïdverbindungen* untersucht, indem Er in eine Geifsler-sche Röhre etwas von der betr. Substanz brachte und dieselbe dann erhitzte, während der Strom des Inductoriums durch dieselbe ging.

A. Rosenstiehl (2) macht Mittheilung über das *Absorptionsspectrum* wässeriger Lösungen von den Natronsalzen verschiedener *Alizarinpräparate.*

A. Cornu (3) theilt Untersuchungen mit über die Grenze des *ultravioletten Spectrums* bei verschiedener Sonnenhöhe. Dasselbe reicht nach diesen Beobachtungen höchstens bis zur Linie $\lambda = 293$. Die Ursache findet Cornu in einer Absorption durch die Luft. Er stellt empirisch eine Formel auf, welche die kleinste nachweisbare Wellenlänge als Function der Sonnenhöhe ergiebt; alle daraus gezogenen Schlüsse kommen auf eine Bestätigung der Annahme hin, dafs wesentlich die Anzahl der vom Licht durchlaufenen Lufttheilchen die Absorption bestimmt. Eine Aufstellung der Apparate auf höher gelegenen Punkten würde danach, wie die Rechnung ergiebt, wenig Aussicht auf eine erheblich gröfsere Ausdehnung des Spectrums eröffnen (1 Einheit Abnahme der Wellenlänge für 663 m Erhebung). Dafs die Absorption die Begrenzung des Spectrums bedingt, wird auch sehr wahrscheinlich dadurch, dafs das Eisenspectrum im Volta-schen Bogen sich ausdehnt bis $\lambda = 200$. — Für die von Soret (4) mit 30, 31 und 32 bezeichneten Gruppen von ultravioletten

(1) Ann. Phys. [2] 3, 597. — (2) Compt. rend. 86, 1194. — (3) Compt. rend. 86, 1101, 1285; Lond. R. Soc. Proc. 27, 47. — (4) Siehe die JB. f. 1871, 172 erwähnte Abhandlung.

Spectrallinien im Aluminiumspectrum hat Cornu die Wellenlängen bestimmt und findet für 30 (einfach) $\lambda = 198,8$; für 31 (doppelt) $\lambda = 193,35$ und 192,87; für 32 (dreifach) $\lambda = 186,02$; (starke Linie) und 185,22 (weniger stark). Eine Röhre von 4 m Länge mit Luft von 1 atm gefüllt löscht 32 und 31 aus; sie erscheinen, wenn die Röhre ausgepumpt wird. — Beobachtungen in den Alpen auf Höhen bis zu 2570 m (Riffelberg) ergaben eine Ausdehnung des Spectrums, welche nahezu übereinstimmt mit derjenigen, auf welche die auf der vorigen Seite erwähnte empirische Formel führt.

G. D. Liveing und J. Dewar (1) haben in Schmelztiegeln aus Kalk den Flammenbogen einer elektrodynamischen Maschine zwischen Kohlenelektroden hervorgebracht und die *Umkehrbarkeit* der Linien einer grofsen Anzahl von *Metallen* studirt. Dieselben schliefsen (2), dafs die hellen Linien in der Chromosphäre 1,82, D_3 und 1474 der Kirchhoff'schen Scala einer und derselben „*unbekannten chromosphärischen Substanz von* Young" (3) angehören.

J. N. Lockyer (4) äufsert in *einer vorläufigen Mittheilung über die Substanzen, welche die chromosphärischen Linien hervorbringen*, die Ansicht, dafs dieselben nicht von Metalldämpfen herrührten, sondern sog. basische Linien seien, herrührend von den Grundbestandtheilen der jetzt Elemente genannten Körper. So erkläre sich z. B. das starke Auftreten von Ca-Linien bei dem Minimum der Sonnenflecken, umgekehrt das starke Hervortreten des H bei dem Maximum der Sonnenflecken. Derselbe (5) macht weitere Mittheilungen bezüglich der Vergleichung von Spectren, insbesondere über die chromosphärischen Linien des Young'schen (3) Katalogs.

P. Casamajor (6) theilt mit, dafs die Clerget'sche Formel für die Drehung d einer Lösung von invertirtem *Zucker*

$$d = -44 + \frac{t}{2}$$

(1) Lond. R. Soc. Proc. **28**, 471; **29**, 398, 402. — (2) Lond. R. Soc. Proc. **28**, 475. — (3) JB. f. 1871, 169. — (4) Lond. R. Soc. Proc. **28**, 283. — (5) Lond. R. Soc. Proc. **28**, 432; Arch. ph. nat. [3] **1**, 502. — (6) Chem. News **39**, 212, 234.

(t die Temperatur in °C.) gilt bis 88°, wo die Drehung gleich Null wird. Die Drehung einer Lösung von gleichem Gehalt an nicht invertirtem Zucker ist dabei als 100 gesetzt.

E. Schulze (1) berechnet *die Drehung des Isocholesterins* (2) aus dem Drehungsvermögen dreier verschieden concentrirter ätherischer Lösungen für Natriumlicht zu + 60°.

Nach Berthelot (3) dreht reines *Styrolen* (*Styrol* C_8H_8) die Polarisationsebene; desgleichen *Metastyrolen*, aber nicht mehr Styrolen, welches aus Metastyrolen durch Erhitzen zurückgebildet ist.

Ch. Cros (4) theilt mit, daſs Er *photographische Platten* hergestellt hat, welche für die weniger brechbaren Strahlen empfindlich sind, indem Er die empfindliche Bromsilberschicht mit alkoholischen Lösungen verschiedener Farbstoffe (Chlorophyll, Carthamin, Curcuma, Malve, Hämoglobin, Farbstoff der schwarzen Johannisbeere) übergieſst. Edm. Becquerel (5) weist darauf hin, daſs schon Vogel (6) gleiche Versuche mit Corallin, Anilinblau u. s. w., Er selbst (7) solche mit Chlorophyll gemacht habe. Cros (8) schickt daher eine Notiz ein, wonach Seine ersten Versuche bereits 1869 publicirt wurden.

Abney (9) spricht als Resultat weiterer Versuche aus, daſs die Hervorbringung natürlicher Farben (10) mittelst Photographie durch Oxydation der Silberverbindungen bedingt sei. Er hat der Royal Society eine Photographie des *Spectrums* eingesendet, welche nahezu die natürlichen Farben zeigt. Die färbende Materie hält Er für eine Mischung zweier verschiedener Molekulararten von gleicher chemischer Zusammensetzung; die eine absorbire das rothe, die andere das blaue Ende des Spectrums.

(1) Ber. 1879, 249. — (2) JB. f. 1873, 801. — (3) Bull. soc. chim. [2] **31**, 232; JB. f. 1876, 148. — (4) Compt. rend. **88**, 379. — (5) Compt. rend. **88**, 381. — (6) JB. f. 1875, 149. — (7) Compt. rend. **79**, 185, 1874. — (8) Compt. rend. **88**, 442. — (9) Chem. News **39**, 282. — (10) Vgl. JB. f. 1878, 187.



Anorganische Chemie.

Vorlesungsversuche.

A. W. Hofmann (1) theilt einige Vorlesungsversuche mit. 1) Zur Darlegung der *volumetrischen Aequivalenz von Sauerstoff und Chlor* bedient Er sich des schon von Dingler und Mitscherlich, genauer von Fleitmann (2) beobachteten Verhaltens des Kobalthyperoxyds, selbst erhebliche Mengen von unterchlorigsaurem Salz in Chlormetall und Sauerstoff zu verwandeln. Statt des Kobalthyperoxyds wendet Er Nickelhyperoxyd an, welches schneller und sicherer, besonders wenn es ganz rein ist, wirken soll. Eine etwa meterlange Glasröhre, welche an ihrem offenen Ende mit einem Glashahn versehen ist, wird über kaltem Wasser mit reinem Chlorgas gefüllt. Gießt man hierauf verdünnte Natronlauge von 1,1 spec. Gew., in welcher gut ausgewaschenes Nickelhyperoxyd suspendirt ist, in den oberhalb des Glashahns befindlichen trichterförmigen Ansatz, und öffnet den Hahn, so fließt, zumal bei momentaner Abkühlung der Röhre durch aufgespritzten Aether, die Flüssigkeit in die Röhre, welche man sich zu etwa ein Viertel füllen läßt. Hierauf wird der Hahn geschlossen und die Röhre in einem

(1) Ber. 1879, 1119; Monit. scientif. [3] 9, 1081; erstere Mittheilung auch Berl. Acad. Ber. 1879, 678. — (2) JB. f. 1865, 118.

hohen Wasserbade bis zum Sieden erhitzt. Nach dem Erkalten wird der Trichteransatz ganz mit Wasser gefüllt, die Röhre in einem hohen wassergefüllten Cylinder umgestülpt und der Hahn geöffnet, wobei in die Röhre Flüssigkeit dringt, die, wenn sich dieselbe aufsen und innen ins Niveau gestellt hat, die Röhre bis zur Hälfte erfüllt und dadurch den Beweis liefert, dafs an Stelle von 2 Vol. Chlor 1 Vol. Sauerstoff getreten ist. — 2) Die *Analyse der Salzsäure*, zu deren Demonstration Er sich früher (1) des Natriumamalgams und einer U-förmigen Schenkelröhre bedient hatte, führt Er jetzt in einer einfacheren Weise aus. Er wendet eine etwa 1 m lange Glasröhre an, welche an beiden Enden mit Glashähnen von weiter Durchbohrung geschlossen zwischen diesen noch einen dritten eben solchen Hahn enthält, welcher die Röhre in zwei sehr ungleiche Compartimente theilt, von denen das eine 7 bis 8 mal gröfser als das andere ist. Das längere Compartiment wird durch einen Kautschukring in zwei gleiche Hälften getheilt, dann mit trockener Salzsäure gefüllt und geschlossen. Nun wird das kleinere Compartiment, nachdem man es durch Einblasen von trockener Luft von jeder Spur Salzsäure befreit hat, vollständig mit reinem Natriumamalgam (1 Natrium auf 250 Quecksilber) gefüllt, der äufsere Hahn geschlossen, alsdann das Amalgam durch den geöffneten mittleren in das Salzsäuregas eintreten gelassen und einige Minuten lang mit demselben in innige Berührung gebracht. Die Zerlegung ist beendet, wenn das Quecksilber, welches im Moment des Eintritts die Wand der Röhre spiegelartig überzieht, sich von derselben wieder losgelöst hat. Man läfst nun das Quecksilber in das kleine Compartiment zurückfliefsen, entleert es nach Abschlufs des mittleren Hahns, füllt es wieder mit reinem Quecksilber und entfernt die letzten Spuren von Amalgam aus der Röhre, indem man bei geöffnetem mittlerem Hahn nochmals schüttelt. Nach Entfernung des Quecksilbers wie früher füllt man das kleine Compartiment mit reinem

(1) Hofmann, Einleitung in die moderne Chemie, 6. Aufl., S. 49.

Wasser an und stülpt es in einem weiten mit Wasser gefüllten Cylinder um. Wird nun der mittlere Hahn geöffnet, so tritt alsbald Wasser in das Rohr ein und füllt das längere Compartiment, wenn man die Flüssigkeit aufsen und innen ins Niveau gesetzt hat, bis zur Hälfte an. — 3) Zur *Wasserbildung im grofsen Styl* (1) bedient Er sich des kleinen Platinkolbens (2), durch dessen Hals mittelst eines Korkes befestigt zwei Pfeifenstiele die beiden Gase bis nahe auf den Boden des Kölbchens führen, während die seitliche Destillationsröhre mit einem Kühlapparat in Verbindung steht. Man füllt zuerst den ganzen Apparat mit Wasserstoff an, sorgt durch Verschlufs der Kautschukröhre, welche den Sauerstoff unmittelbar in die Thonröhre führt, dafür, dafs nicht etwa Wasserstoff in das Kautschukrohr oder gar in den Waschapparat des Sauerstoffs gelange, erhitzt den Platinkolben zum Glühen und läfst nun Sauerstoff eintreten. Alsbald beginnt die Wasserbildung, die Kugel des Kolbens bleibt auch nach Entfernung der Flamme in voller Rothgluth, die beim richtigen Verhältnifs der Sauerstoffzufuhr sich bis zur Weifsgluth steigern kann, und nach einigen Minuten beginnt aus der Mündung des Kühlers das Wasser in continuirlichem Strahle herabzurinnen. — 4) Zur *Demonstration, dafs die Verflüssigung der Gase sowohl durch Druck als durch Kälte bewirkt werden kann*, bedient Er sich mit Vortheil des Chloräthyls oder des Trimethylamins, welche schon durch eine Temperaturerniedrigung, wie sie durch Aufspritzen von Aether erzeugt wird, oder bei gewöhnlicher Temperatur durch eine halbe Atmosphäre Ueberdruck verflüssigt werden. Zur Ausführung des Versuchs diente Ihm Sein Vorlesungseudiometer (3), dessen offener Schenkel nur reichlich die doppelte Höhe besitzt, als der mit dem Hahne geschlossene; damit jedoch dieser letztere möglichst viel Gas fasse, ist das Mittelstück desselben mindestens doppelt so weit, als der längere Schenkel. Die Füllung des Apparats

(1) Vgl. Piccard, JB. f. 1877, 199. — (2) JB. f. 1869, 189. — (3) JB. f. 1869, 188.

geschieht in der üblichen Weise durch Eintretenlassen des Gases durch den Hahn des kurzen Schenkels, während das Quecksilber durch den am Bug befindlichen Hahn ausfliefst. Es ist hierbei nicht nöthig ein reines Gas zu haben, da man jederzeit das Chloräthyl durch Aufspritzen von Aether verdichten und die etwa vorhandene Luft aus dem geöffneten Hahn austreten lassen kann. — 5) Die *beim Verdampfen des Aethers stattfindende Kälteerzeugung* läfst sich am schlagendsten in der Art demonstriren, dafs man eine Proberöhre zur Hälfte mit Wasser füllt und in einen mit Aether gefüllten Cylinder stellt, so dafs das Niveau des Aethers etwas den Wasserspiegel in der Röhre überragt; bläst man mittelst einer Wassertrommel einen Luftstrom durch den Aether, so ist nach wenigen Minuten das Wasser in Eis verwandelt. — 6) Bei dem bekannten Versuch, durch *Compression von Luft* Zunder, oder nach Tyndall (1) Schwefelkohlenstoff zu entzünden, kann man diese beiden brennbaren Körper mit Vortheil durch ein erbsengrofses Kügelchen von Schiefsbaumwolle ersetzen, welche jedesmal unter lebhafter, weithin sichtbarer Feuererscheinung sich entzündet.

C. von Than (2) beschreibt einige Vorlesungsversuche. Zur Demonstration des gröfseren *Wärmeleitungsvermögens des Wasserstoffs* gegenüber anderen Gasen wird ein dünner Platindraht, welcher an dem oberen hebelförmig auseinander gebogenen Ende zweier isolirt neben einander befestigter Kupferdrähte sich befindet, durch Hindurchleiten eines galvanischen Stroms von 2 bis 3 Elementen glühend gemacht, und dann ein mit Wasserstoff gefüllter Cylinder so tief darüber gestülpt, dafs der an der Luft glühende Draht von dem noch nicht brennenden Wasserstoff im Innern des Cylinders umgeben wird. Das Glühen hört sofort auf, da der Wasserstoff als ein viel besserer Wärmeleiter als die Luft dem Platindraht soviel Wärme entzieht, dafs seine Temperatur unter die Glühhitze herabsinkt. Mit demselben Apparat läfst sich auch das gute oder schlechte *Leitungs-*

(1) Tyndall, die Wärme u. s. w., 2. Aufl., S. 38. — (2) Ber. 1879, 1411.

vermögen für Elektricität bei verschiedenen Körpern zeigen. Man braucht nur kleine Stäbchen aus Metallen, Gaskohle u. s. w. einerseits, Glas, Schwefel, Holzkohle u. s. w. andererseits in den Kreis der Batterie, einzuschalten, um an dem Glühen des Platindrahts die Einschaltung eines guten Leiters, an dem Nichtglühendwerden die eines schlechten Leiters wahrnehmbar zu machen. — Die *reciproke Verbrennung des Sauerstoffs im Schwefeldampf* führt Er in der Art aus, daſs Er in einer tubulirten Vorlage Schwefel zum Verdampfen bringt und nun den Sauerstoff mittelst einer Glasröhre, an deren Mündung ein kleines Stückchen Holzkohle mittelst eines Platindrahts befestigt ist, einführt, nachdem man vorher die Holzkohle zum Entflammen gebracht hat. Geschieht das Einführen hinlänglich rasch, so bleibt die Kohle in Folge des ausströmenden Sauerstoffs glühend und entzündet im Schwefeldampfe den nachströmenden Sauerstoff, der mit heller, intensiv gelb gefärbter Flamme (von dem verdampfenden Natrium des Glases herrührend) weiter brennt. — Die *Unzerstörbarkeit der Materie* bei chemischen Versuchen zeigt Er durch folgenden Versuch. Eine an einem Ende rund zugeschmolzene, am andern Ende in eine weite Capillare ausgezogene Glasröhre wird mit ungefähr 200 mg frisch ausgeglühter Holzkohle gefüllt, hierauf die Luft durch getrockneten Sauerstoff verdrängt und dann zugeschmolzen. Diese Röhre wird nun mit einer zweiten lufthaltenden, vorher auf gleiches Gewicht gebrachten und dann zugeschmolzenen Röhre auf einer Wage ins Gleichgewicht gebracht. Erwärmt man jetzt die kohlehaltende Röhre soweit, daſs die Kohle sich entzündet, und legt man nach vollständiger Verbrennung der Kohle die Röhre aufs Neue auf die Wage, so zeigt sich, daſs eine Störung des Gleichgewichts nicht stattgefunden hat, wodurch die Unzerstörbarkeit der Materie bewiesen ist. Derselbe Versuch läſst sich auch mit Schwefel oder sehr wenig Schieſsbaumwolle ausführen. — Um zu zeigen, daſs die *Verbreitung der Gase durch Diffusion* trotz der groſsen Geschwindigkeit der Gasmoleküle in Folge der fortwährenden Richtungsänderungen und Reflexionen verhältniſsmäſsig recht langsam vor

sich geht, befestigt Er auf den Boden eines langen Glascylinders einen Streifen mit Bleilösung getränkten Filtrirpapiers, und stellt nun den Cylinder auf seinen eingeschliffenen Stöpsel, in dessen Höhlung man ein wenig Schwefelwasserstoffwasser gegossen hat. Man wird hierbei wahrnehmen, dafs sich der bis zu einem Drittel in den Cylinder herabreichende Streifen erst nach etwa 10 bis 15 Minuten an seinem unteren Ende zu färben beginnt. Ein entsprechender Versuch läfst sich auch mit Jodkaliumstärkepapier und Chlorwasser anstellen. — Zur Demonstration der *Gasdiffusion durch Colloïdmembranen*, die in Folge der Langsamkeit der hierbei stattfindenden Vorgänge und dadurch verursachten geringen Druckdifferenzen weniger deutlich wahrnehmbar gemacht werden kann, als bei Versuchen mit porösen Scheidewänden, bedient Er sich eines mit einer Kautschukhülle überspannten Trichters, welcher umgekehrt in einen Cylinder taucht und an seiner offenen Spitze mit einem U-förmig gebogenen Rohr in Verbindung steht. In die U-Röhre wird so viel Quecksilber gegossen, dafs die Biegung derselben gerade abgeschlossen wird. Am untersten Ende der Biegung mit dem Quecksilber in Berührung ist ein Platindraht eingeschmolzen, welcher mit dem einen Leitungsdraht einer elektrischen Glocke in Verbindung steht; der andere Leitungsdraht derselben ist dagegen mit einem Platindraht verbunden, welcher so gestellt werden kann, dafs die geringste Erhebung des Quecksilbers nach aufsen die Leitung schliefst und dadurch die Glocke zum Läuten bringt. Leitet man nun in den Cylinder einen raschen Strom von Kohlensäure ein, so wird die Glocke nach einiger Zeit in der That an zu läuten beginnen; ein Beweis, dafs in derselben Zeit mehr Kohlensäure eindringt, als Luft austritt. Die Diffusion geschieht somit durch die colloïdale Kautschukmembran viel langsamer, aber in entgegengesetztem Sinne, wie durch poröse Scheidewände.

Nach Fr. Stolba (1) läfst sich die *Zersetzung des Wasser-*

(1) Separatabdruck aus den Sitzungsber. der königl. böhm. Gesellschaft der Wissenschaften.

dampfes durch glühendes Eisen auch in Glasröhren ausführen, wenn man nur dafür sorgt, dafs reichlich Wasserdampf entwickelt wird und dafs demselben eine recht grofse Oberfläche des metallischen Eisens dargeboten wird. Das erstere erreicht man dadurch, dafs man den Wasserdampf in der Verbrennungsröhre selbst entwickelt, indem man sich eines Körpers bedient, welcher, wie der Gyps, am besten in der Form von sogenanntem Marienglas den Wasserdampf erst über 100° entwickelt. Der zweiten Bedingung genügt man sehr leicht durch Anwendung von 1 qcm grofsen Stückchen des feinsten Eisendrahtsiebs, mit welchem der übrige Theil des Verbrennungsrohrs angefüllt wird. Man erhitzt nun zuerst den mit Eisen gefüllten Theil des Rohrs zum lebhaften Glühen, worauf man damit beginnt, auch die Stückchen des Gypses allmählich von vorn nach hinten zu zu erhitzen. Auf diese Weise sollen sich innerhalb einer Stunde bis gegen 2 l Gas erhalten lassen.

Fr. Kessel (1) hat das bekannte Experiment über *Einwirkung der rothen rauchenden Salpetersäure auf Schwefelwasserstoff* in folgender Weise modificirt. In einen Halbliterkolben giebt man etwa 60 bis 80 ccm rauchende Salpetersäure und leitet nun aus einem Entwicklungsapparat Schwefelwasserstoff in die Säure. Die letztere erhitzt sich hierbei sehr bedeutend und der Kolben füllt sich mit rothen, fast undurchsichtigen Dämpfen. Zieht man jetzt das Leitungsrohr aus der Flüssigkeit und nähert es langsam der Kolbenöffnung, so wird an einer gewissen Stelle angekommen das Gas sich entzünden und mit blauer rothgelb gesäumter Flamme weiter brennen, indem sich der Kolbenhals mit weifsen Schwefelsäuredämpfen füllt.

A. H. Allen (2) beschreibt ein Vorlesungsexperiment zur *Illustration* des Hollway-*Processes bei der Schmelzung schwefelhaltender Erze*. Läfst man durch geschmolzenes Schwefelantimon, das sich in einer U-förmigen Röhre befindet, Sauerstoffblasen hindurchtreten, so findet die Verbrennung unter einer

(1) Ber. 1879, 2305. — (2) Chem. News 40, 101.

solchen Temperaturerhöhung statt, dafs das Glas sich erweicht, während ein Sublimat von Antimonoxyd erhalten wird und schweflige Säure entweicht. Zum Schlufs des Experiments wird der aus metallischem Antimon bestehende und vom Schwefel befreite Inhalt der Verbrennungsröhre ausgegossen. Auch beim Darüberleiten von Sauerstoff über Stücke von Pyriten, welche sich in einer erhitzten Verbrennungsröhre befinden, findet eine lebhafte Verbrennung statt. Viel freier Schwefel sublimirt und schweflige Säure entweicht, welche in einem grofsen, mit Stücken von Holzkohle gefüllten Gefäfse absorbirt werden kann.

Allgemeines.

J. N. Lockyer (1) hat bei Fortsetzung Seiner (2) Untersuchungen über die *Natur der sogenannten Elemente* gefunden, dafs wenn sorgfältig destillirtes *Natrium* in einem mittelst der Sprengel'schen Pumpe dargestellten Vacuum erhitzt wird, das zwanzigfache seines Volumens Wasserstoff erhalten wird. *Phosphor* sorgfältig getrocknet und in derselben Weise behandelt lieferte 70 Vol. eines Gases, welches vorzugsweise aus Wasserstoff bestand. Eine Probe von *Magnesium*, sorgfältig von Johnson und Matthey gereinigt, gab eine ganze Reihe von schön gefärbten Spectren. Zuerst erschienen die Wasserstofflinien, dann die D-Linie, jedoch ohne die für das Natrium charakteristische grüne Linie, dann die grüne Linie des Magnesiums, hierauf, wenn die Temperatur noch mehr gesteigert wurde, Mischungen von allen diesen Linien, darunter auch die blaue Linie. Von Wasserstoff konnten bei diesem Versuch nur 2 Vol. erhalten werden. *Gallium* und *Arsen* lieferten kein Gas. Von *Schwefel* und einigen seiner Verbindungen konnte hierbei stets schweflige Säure erhalten werden. Von *Indium* wurde

(1) Chem. News 40, 101; Compt. rend. 89, 514. — (2) JB. f. 1878, 7, 170.

Wasserstoff im Vacuum schon vor dem Erhitzen erhalten, und *Lithium* gab nicht weniger als 100 Vol. Wasserstoff.

C. F. Cross und A. Higgin (1) haben die *Einwirkung einiger Metalloïde auf Wasser* untersucht. Sie finden, dafs Wasser beim Kochen mit *Schwefel* (2) Schwefelwasserstoff entwickelt, indem gleichzeitig im Rückstand Schwefelsäure auftritt. Die Einwirkung findet daher nach der Gleichung $2 H_2O + S_3 = SO_2 + 2 H_2S$ statt, indem sich gleichzeitig die schweflige Säure zu Schwefelsäure oxydirt. Diese Zerlegung des Wassers durch Schwefel wird noch bestätigt durch einen indirecten Versuch, indem Sie Schwefel mit einer wässerigen Bleiacetatlösung kochten, oder im geschlossenen Rohr auf 150 bis 160° erhitzten. In dem aus Schwefelblei und schwefels. Blei bestehenden Niederschlag wurde das Verhältnifs des Schwefels als Sulfid zu dem als Sulfat bestimmt und annähernd wie 2 : 1 gefunden. Da von Gélis (3) die Zersetzung des Wassers durch Schwefel geleugnet und das Auftreten des Schwefelwasserstoffs auf Verunreinigungen des Schwefels zurückgeführt wird, so haben sie die Versuche von Gélis wiederholt, sind aber dabei zu ganz anderen Resultaten gelangt. Sie fanden, dafs auch Schwefel, welcher durch Behandlung mit Kaliumpermanganat oder Jod vollkommen gereinigt war, beim Kochen mit Wasser Schwefelwasserstoff entwickelte. Eine Bestätigung dieses Verhaltens glauben Sie in der zuerst von Schlagdenhauffen (4) und jetzt auch von Ihnen beobachteten Zersetzung des *Schwefelkohlenstoffs durch Wasser* bei hohen Temperaturen in Kohlensäure und Schwefelwasserstoff zu finden. Die gleichfalls von Ihnen gemachte Beobachtung, dafs bei der Destillation des Schwefels mit Wasser ein wenig Schwefel in die Vorlage übergeht, ist nach Ihrer Ansicht nicht durch die Zersetzung $SO_2 + 2 H_2S = 2 H_2O + S_3$, sondern durch eine wirkliche Verflüchtigung des Schwefels mit den Wasserdämpfen bedingt (5). *Selen* und *Tellur* übten selbst

(1) Chem. Soc. J. **35**, 249. — (2) Vgl. Mulder, JB. f. 1858, 84; Myers, JB. f. 1869, 196; Girard, JB. f. 1863, 147; Gélis, JB. f. 1863, 148. — (3) JB. f. 1863, 148. — (4) JB. f. 1856, 293. — (5) Nachträglich

bei 100° keine nachweisbare Wirkung auf Wasser aus. *Amorpher Phosphor* ist beim Kochen mit Wasser gleichfalls ohne Wirkung auf dasselbe; eine schwache Einwirkung findet bei höheren Temperaturen statt. Eine schon stärkere Reaction zeigt sich beim Erhitzen mit wässerigem Bleiacetat, es entsteht ein dichter Niederschlag von metallischem Blei, Bleiphosphat und einem unbeständigen Phosphid. Mit einer Kupfervitriollösung wird ein ähnliches Resultat erhalten. Es scheidet sich metallisches Kupfer in krystallinischer Form, gemischt mit Kupferphosphid und -sulfid aus. Mit *gelbem Phosphor* findet nur bei Gegenwart von Luft Zersetzung des Wassers statt. In einer Kohlensäureatmosphäre destillirt der Phosphor mit den Wasserdämpfen über, ohne Bildung von Phosphorwasserstoff. Bei Gegenwart von Metallsalzen tritt dagegen Reduction ein, auch bei Ausschlufs von Luft. *Brom* und *Jod* zersetzen das Wasser gleichfalls nicht; bei Gegenwart von Metallsalzen, wie Bleiacetat, findet dagegen Einwirkung statt.

T. A. Edison (1) weist durch Versuche nach, dafs *Metalle im Vacuum* ohne zu schmelzen oder sich zu verflüchtigen auf Temperaturen erhitzt werden können, bei welchen sie unter gewöhnlichen Umständen schon längst geschmolzen wären. Ein Platindraht, welcher an der Luft durch einen elektrischen Strom zum Weifsglühen erhitzt abschmilzt, kann in ein Vacuum eingeschlossen auf eine noch viel höhere Temperatur erhitzt werden, ohne diese Eigenschaft zu zeigen. Das gleiche ist auch mit anderen Metallen der Fall. Ein Eisendraht strahlt ein intensives Licht aus und wird so hart wie Stahl, ein Stahldraht wird decarbonisirt und silberweifs, ein Nickeldraht giebt ein noch intensiveres Licht als Eisen u. s. w.

W. Müller-Erzbach (2) macht darauf aufmerksam, dafs die von A. Wright und P. Luff (3) gefundenen Resultate,

geben Sie noch an, dafs bei der Destillation des Schwefels mit absolutem Alkohol kein Schwefel in das Destillat übergeht, dafs diefs aber bei wässerigem Alkohol vom Siedepunkt 92° der Fall ist. — (1) Pharm. J. Trans. [3] 10, 284. — (2) Ber. 1879, 2130. — (3) JB. f. 1878, 232.

bezüglich der Abhängigkeit der Anfangstemperatur der Reduction von der physikalischen Beschaffenheit der Oxyde, schon im Jahre 1869 von Ihm gefunden und in einer Arbeit über die Verschiedenheit der Reductionstemperatur bei verschiedenen Modificationen eines Oxyds mitgetheilt worden seien (1).

E. J. Mills hat in Gemeinschaft mit J. W. Pratt (2) Seine früheren (3) Versuche über die Einwirkung wasserfreier Oxyde, diefsmal *Thonerde, Eisenoxyd, Zinnoxyd auf Kaliumcarbonat* fortgesetzt und daraus ihren chemischen Effect zu bestimmen versucht.

C. F. Cross (4) theilt Versuche mit, welche die *Rückbildung von Hydraten* einer ganzen Reihe entwässerter Metalloxyde durch längeres Verweilen in einer mit Feuchtigkeit gesättigten Atmosphäre beweisen. *Kobaltoxydhydrat* bei 100° getrocknet von der Zusammensetzung $2\,Co_2O_3$, $3\,H_2O$ ging nach einigen Tagen in das Hydrat Co_2O_3, $5\,H_2O$ über; das wasserfreie Oxyd Co_2O_3 gab auf diese Weise ein Hydrat Co_2O_3, $3\,H_2O$, ein anderes Mal ein Hydrat $2\,Co_2O_3$, $5\,H_2O$. *Wasserfreies Kobaltoxyduloxyd* Co_3O_4 gab ein Hydrat $2\,Co_3O_4$, $3\,H_2O$. Bei 100° getrocknetes *Chromoxydhydrat* Cr_2O_3, $4\,H_2O$ gab ein Hydrat Cr_2O_3, $7\,H_2O$, das schwach geglühte Oxyd ein Hydrat Cr_2O_3, $3\,H_2O$. *Thonerde* durch schwaches Glühen entwässert nahm $3\,H_2O$, stärker geglüht $2\,H_2O$ und vor dem Gebläse geglüht noch $1\,H_2O$ (?) auf. *Eisenoxydhydrat* bei 100° getrocknet Fe_2O_3, H_2O ging in das Hydrat Fe_2O_3, $5\,H_2O$ und nach schwachem Glühen in das Hydrat Fe_2O_3, $3\,H_2O$ über. *Kupferoxyd* zeigt sich verschieden je nach seiner Darstellung. Durch Glühen von Kupfer in Sauerstoff erhalten nimmt es kein Wasser auf; aus Nitrat dargestellt geht es in ein Hydrat $8\,CuO$, H_2O, durch Fällen dargestellt in ein Hydrat $2\,CuO$, $3H_2O$ bis CuO, $2\,H_2O$ über. Aehnliche Erscheinungen finden auch bei entwässerten Salzen statt.

(1) JB. f. 1869, 252. — (2) Chem. Soc. J. 35, 336. — (3) JB. f. 1878, 192. — (4) Chem. Soc. J. 35, 795.

Th. Bayley (1) bespricht die katalytische Wirkung einiger *Metalloxyde auf Wasserstoffhyperoxyd. Kobaltoxydulhydrat* bei Gegenwart von Alkalien wird zuerst in ein schwarzes Peroxyd verwandelt, hierauf beginnt die Entwicklung von Sauerstoff. *Blei-* und *Mangansalze* mit Alkalihydraten versetzt verhalten sich ähnlich; mit *Kupferoxydhydrat* ist die Wirkung in so fern verschieden, als das blaue Oxydhydrat auf Zusatz von Wasserstoffhyperoxyd eine vorübergehende gelblich-rothe Farbe annimmt, die jedoch augenblicklich der ursprünglichen Platz macht, während die Entwicklung von Sauerstoff wie in den früheren Fällen stattfindet. *Nickeloxydulhydrat* wird trotz der Aehnlichkeit mit dem Kobalt von Wasserstoffhyperoxyd nicht verändert; wird aber das auf anderm Wege dargestellte Nickelperoxyd mit dem Hyperoxyd zusammengebracht, so geht die Zersetzung desselben unter Sauerstoffentwicklung vor sich. Als Ursache dieser katalytischen Zersetzungserscheinungen betrachtet Er die Verwandtschaft der in den Peroxyden der Metalle und dem Wasserstoffhyperoxyd nur lose gebundenen Sauerstoffatome. Er nimmt an, daſs vorübergehend durch die Einwirkung des Wasserstoffhyperoxyds ein höheres Oxyd des Metalls entsteht, das sich dann mit dem Wasserstoffhyperoxyd unter Bildung von Sauerstoff wieder umsetzt, und daſs dieser Kreisproceſs so lange dauert, als noch Wasserstoffhyperoxyd zugegen ist. Die zwischen Silber und Sauerstoff vorhandene geringe Affinität bedingt auch die Zersetzung des Wasserstoffhyperoxyds durch *Silberoxyd;* da aber das frei gewordene Silber nicht wieder oxydirt wird, so ist der Proceſs kein continuirlicher. In derselben Weise läſst sich auch die Zersetzung der unterchlorigsauren Salze durch Kobalt- und Nickeloxyd erklären. Die Zersetzung verdünnter Lösungen von Wasserstoffhyperoxyd durch Peroxyde der Metalle ist sehr verschieden von derjenigen, welche die concentrirte Lösung in Berührung mit fein vertheiltem Silber, Gold oder Platin erleidet. Er glaubt nicht, daſs derartige Körper höher oxydirt werden

(1) Phil. Mag. [5] 7, 126.

können, sondern ist der Meinung, daſs in der ohnehin zur Zersetzung geneigten Hyperoxydlösung es nur einer Oberflächenwirkung bedürfe, um die Zersetzung herbeizuführen. Er unterscheidet daher zwischen physikalischer und chemischer Katalyse. In ersterem Falle bleibt der katalysirende Körper chemisch unverändert und übt auch nur eine rein physikalische Flächenwirkung aus. Die chemischen Katalysen bestehen dagegen in einem wirklichen chemischen Vorgang. Sie unterscheiden sich von den gewöhnlichen chemischen Wirkungen nur dadurch, daſs der eine der Körper nach der Einwirkung in demselben Zustand wieder zurückbleibt, wie vor derselben.

H. Allen (1) bespricht die Einwirkung des *Glycerins auf Metalloxyde;* dieselbe ist eine doppelte, entweder eine lösende oder eine reducirende. Die erstere Wirkung findet gegenüber den Sesquioxyden des Aluminiums, Chroms oder Eisens statt, die letztere namentlich gegenüber den edlen Metallen. Besonders auffallend ist das Verhalten gegen *Kobalt-* und *Nickel*oxydhydrat. Während ersteres in grünes Nickeloxydulhydrat verwandelt wird, bleibt das letztere vollkommen unangegriffen, was zu einer Unterscheidung und Trennung dieser beiden Metalle benutzt werden kann.

A. Guyard (2) hält die Zähflüssigkeit des Glycerins für die katalytische Ursache der Nichtfällbarkeit mancher Metalloxyde durch Alkalien, Ammoniak u. s. w. bei Gegenwart von Glycerin und zeigt durch Versuche, daſs, wenn man durch Zusatz gröſserer Mengen von Salzlösungen diese Zähflüssigkeit vermindert, man die vollständige Fällbarkeit herbeiführen kann.

Ph. de Clermont und J. Frommel (3) haben die *Einwirkung des Wassers auf Metallsulfide* untersucht und gefunden, daſs auſser dem *Mangansulfür,* dessen theilweise Zersetzung durch kochendes Wasser nach der Gleichung: $MnS + H_2O = MnO + H_2S$ schon bei früheren (4) Untersuchungen beobachtet worden war,

(1) Pharm. J. Trans. [3] **9**, 988. — (2) Bull. soc. chim. [2] **31**, 354. — (3) Ann. chim. phys. [5] **19**, 189. — (4) JB. f. 1877, 256.

auch noch die *Sulfüre des Eisens, Kobalts, Nickels, Silbers, Antimons, Arsens und Zinns* eine mehr oder weniger weitgehende Zersetzung in Schwefelwasserstoff und Oxydhydrat erleiden, während die *Sulfüre des Kupfers, Zinks, Quecksilbers, Cadmiums, Golds, Platins und Molybdäns* nicht zersetzt werden. Es ist bemerkenswerth, dafs das Arsentrisulfid, eines der beständigsten Sulfide, durch Wasser so leicht verändert wird, während das Kupfersulfid, welches sich so leicht an der Luft oxydirt, absolut der Einwirkung des Wassers widersteht. Sie erklären dieses scheinbar anomale Verhalten durch die Annahme, dafs der Zersetzung des Sulfids durch Wasser die Bildung eines Hydrats vorausgehe, und dafs nur solche Sulfide eine derartige Zersetzung erleiden, bei denen diese Hydratbildung eintreten kann. Einen Beweis für diese Ansicht finden Sie auch in dem Umstand, dafs frisch gefälltes Arsensulfid rascher und in gröfserer Menge Schwefelwasserstoff entwickelt, als vorher bei 125° getrocknetes. Auch die *Sulfüre der Alkalien und Erdalkalien* entwickeln Schwefelwasserstoff, indem freies Alkalihydrat und etwas Hyposulfit, letzteres durch den Luftgehalt des Wassers verursacht, entsteht. Die Polysulfüre des Kaliums und Natriums werden unter Bildung von Schwefelwasserstoff und Hyposulfit zerlegt.

A. R. Leeds (1) hat die *Einwirkung verschiedener Lichtquellen (Sonnenlicht, elektrisches Licht, Magnesiumlicht) auf einige Jodide* sowohl für sich allein, als bei Gegenwart von Säuren, untersucht. Folgende Tabelle giebt die während einer Stunde erhaltenen Resultate an :

	elektrisches Licht	Sonnenlicht	Magnesiumlicht
KJ + H_2SO_4	19,5 mm J	6,5 mm J	0,05 mm J
„ + HCl	13,0 „ „	4,0 „ „	0,075 „ „
CdJ_2 + H_2SO_4	14,6 „ „	4,4 „ „	0,035 „ „
„ + HCl	8,8 „ „	3,0 „ „	0,050 „ „
LiJ + H_2SO_4	13,7 „ „	3,1 „ „	0,04 „ „
„ + HCl	6,5 „ „	2,4 „ „	0,05 „ „
NH_4J + H_2SO_4	15,0 „ „	3,9 „ „	0,06 „ „
„ + HCl	9,8 „ „	2,3 „ „	0,07 „ „

(1) Pharm. J. Trans. [3] 9, 1017.

Die Zersetzung ist nur eine Wirkung des Lichts, Erhitzen der verdünnten Lösungen bringt keine Abscheidung von Jod hervor. Ferner ist zur Zersetzung des Jodids durch die Einwirkung des Lichts die Gegenwart von Sauerstoff nothwendig. Bei vollkommenem Ausschluſs der Luft findet auch durch die intensivste Beleuchtung keine Abscheidung von Jod statt.

A. Potilitzin (1) hat die *Einwirkung des Wasserstoffs auf trockene Haloïdsalze* näher untersucht. *Chlor-* und *Bromblei* sowie die entsprechenden *Cadmiumsalze* sind beim Erwärmen im Wasserstoffstrom leicht reducirbar. Schon unterhalb der Schmelztemperatur der Salze beginnt die Verdrängung der Metalle; im geschmolzenen Zustande geht die Verdrängung aber so rasch von statten, daſs die sich entwickelnden Halogenwasserstoffsäuren deutlich wahrgenommen werden können. Mit besonderer Energie wird Bromcadmium reducirt, ein Versuch, der sich in Vorlesungen zur Demonstration der Substituirbarkeit der Metalle durch Wasserstoff eignet.

J. H. Gladstone und H. Tribe (2) haben Ihre Versuche (3) über die Einwirkung des *nascirenden und occludirten Wasserstoffs* auch auf Salpetersäure und Schwefelsäure ausgedehnt, und auch hier vollkommene Uebereinstimmung in den Wirkungen des elektrolytisch entwickelten Wasserstoffs und dem in Platin oder Palladium eingeschlossenen Wasserstoff beobachtet.

A. Guyard (4) macht eine eigenthümliche Wirkung der *Oxalsäure* auf *Chlorate, Bromate und Jodate* bekannt. Kocht man eine wässerige Lösung der genannten Salze mit einer gesättigten Oxalsäurelösung, so werden dieselben unter Entwicklung von Chlor, Brom oder Jod zersetzt. Diese Zersetzung geschieht mit groſser Regelmäſsigkeit, sie ist langsamer bei den Chloraten, rascher bei den Bromaten und am raschesten bei den Jodaten. Bei den Chloraten bleibt überdieſs ein beträchtlicher Theil des Chlors als Chlorkalium zurück, bei den Bromaten ist diese Menge

(1) Ber. 1879, 2171; vgl. auch Ber. 1879, 695. — (2) Chem. Soc. J. **35**, 172. — (3) JB. f. 1878, 191. — (4) Bull. soc. chim. [2] **31**, 299.

fixirten Broms schon weniger, und die Jodate werden fast vollständig unter Entwicklung von Jod zersetzt, so dafs nur Spuren Jodkalium zurückbleiben. Eigenthümlich für die Bromate ist, dafs die Zersetzung schon in der Kälte beginnt, während die Chlorate und Jodate eine schwache Erwärmung verlangen. Besonders auffallend ist das Verhalten der Oxalsäure gegen die gemischten Salze. Befinden sich beispielsweise alle drei Salze in Lösung, so werden zuerst die Chlorate zersetzt, dann die Bromate und erst wenn diese vollständig zersetzt sind die Jodate. Man ist sogar genöthigt, wenn das eine Salz zerlegt ist, eine neue Menge Oxalsäure hinzuzufügen, um die Zersetzung des andern einzuleiten, so dafs sich hierauf eine höchst einfache Methode zum Nachweis der drei Halogene neben einander gründen läfst.

H. Baker (1) hat zum Studium gewisser Fälle von Isomorphismus eine Anzahl der schon von Marignac (2) als isomorph betrachteten, nach der allgemeinen Formel $3\overset{I}{M}F, \overset{IV}{M}F_4$, $3\overset{I}{M}F, \overset{V}{M}OF_3$ und $3MF, \overset{VI}{M}O_2F_2$ zusammengesetzten *basischen Doppelfluoride und Oxyfluoride des Niobs, Siliciums, Zirkons, Titans und Urans mit anderen Fluoriden* aufs Neue untersucht. *Basisches Kaliumnioboxyfluorid (Kaliumfluoxyniobat)* $3KF, NbOF_3$. Durch Schmelzen von Nioboxyd mit überschüssigem saurem Kaliumfluorid erhalten, bildet kleine würfelförmige Krystalle, welche keine Einwirkung auf polarisirtes Licht ausüben und daher zu dem regulären System gehören müssen. *Basisches Ammoniumnioboxyfluorid (Ammoniumfluoxyniobat)* $3NH_4F, NbOF_3$ bildet gleichfalls reguläre Octaëder und Würfeloctaëder. *Basisches Ammoniumsiliciumfluorid* (Ammoniumfluosilicat) $3NH_4F, SiF_4$ bildet sich beim Eindampfen des normalen Siliciumfluorids mit Fluorammonium in langen prismatischen Krystallen, welche quadratisch und doppelbrechend sind. *Basisches Kaliumzirkoniumfluorid* (Kaliumfluozirkonat) $3KF, ZrF_4$, durch Krystallisirenlassen des normalen Doppelfluorids mit Fluorkalium erhalten, bildet, wie auch das

(1) Chem. Soc. J. 25, 760. — (2) JB. f. 1865, 108.

entsprechende *Ammoniumsalz* $3NH_4F$, ZrF_4, kleine glänzende regulär-octaëdrische Krystalle. *Basisches Ammoniumtitanfluorid* (Ammoniumfluotitanat) $3NH_4F$, TiF_4; die Krystalle zeigten oft dendritische Form und wirken schwach auf das polarisirte Licht. *Basisches Kaliumuranoxyfluorid* (1) *(Kaliumfluoxyuranat)*, existirt in drei verschiedenen Modificationen. Die quadratische Modification $3KF, UO_2F_2$ scheidet sich aus einer fast gesättigten Lösung von saurem Kaliumfluorid in gelben glänzenden octaëderähnlichen Krystallen aus. Die triklinische Modification $5KF, 2UO_2F_2$ wird beim Umkrystallisiren des Salzes aus reinem Wasser oder aus solchem, das nur wenig saures Kaliumfluorid enthält, erhalten; die gewöhnliche Form der Krystalle ist meistens die hexagonaler Tafeln, die fast immer in complicirter Weise verwachsen, manchmal in sechsstrahligen Rosetten gruppirt sind. Gröfsere Krystalle zeigen deutliche Fluorescenz, das spec. Gewicht ist bei 20° 4,379. Eine monoklinische Modification $3KF, (2UO_2)F_2, 2H_2O$ wird durch Umkrystallisiren des ursprünglichen Salzes aus Wasser, das etwas Urannitrat aufgelöst enthält, dargestellt. Der Typus der gewöhnlich rauhen und leicht gekrümmten Krystalle ist horizontal prismatisch. Das spec. Gewicht ist bei 20° 4,108. *Basisches Ammoniumuranoxyfluorid* $3NH_4F$, UO_2F_2, existirt nur in der quadratischen Modification. Die Flächen der Krystalle sind rauh und matt durch zahlreiche hervorspringende Kanten. Eine Zusammenstellung der untersuchten Verbindungen in Bezug auf das Axenverhältnifs b : c und Lichtbrechung ergiebt :

	Krystallaxen alle unter rechten Winkeln		b : c	Brechung
1)	$3KF, NbOF_3$	=	1,0 : 1,0	einfach
2)	$3NH_4F, NbOF_3$	=	1,0 : 1,0	einfach
3)	$3NH_4F, SiF_4$	=	1,0 : ?	doppelt
4)	$3NH_4F, ZrF_4$	=	1,0 : 1,0	einfach
5)	$3KF, ZrF_4$	=	1,0 : 1,0	einfach
6)	$3NH_4F, TiF_4$	=	1,0 : 1,0 (nahezu)	doppelt
7)	$3KF, UO_2F_2$	=	1,0 : 0,992	doppelt
8)	$3NH_4F, UO_2F_2$	=	1,0 : 0,992 (annähernd)	doppelt.

(1) Vgl. Bolton, JB, f. 1866, 209.

Es ist ferner möglich, dafs auch das Salz $3NH_4F, WO_3$, welches Marignac (1) als in regulären Octaëdern krystallisirend beschrieben, sowie ein von Ihm (2) erhaltenes Salz $12NH_4F, V_2O_5, 2VOF_3$, das ebenfalls in Pyramiden, die fast die Winkel des Octaëders haben, krystallisirt, zu dieser Gruppe von Verbindungen gehört. Unter allen Salzen besteht eine grofse äufsere Analogie der Form, ausgenommen $3KF, NbOF_3$ und $3NH_4F, SiF_4$, an denen keine Pyramidenflächen beobachtet werden. Da nun von Marignac gezeigt wurde, dafs viele Körper, die in chemischer Beziehung analog sind, in einander ganz gleichenden Formen krystallisiren, die nichtsdestoweniger ganz verschiedenen Krystallsystemen angehören; da aufserdem Sénarmont (3) und Topsoë und Christiansen (4) nachgewiesen haben, dafs bei isomorphen Körpern eine Verwandtschaft zwischen Zusammensetzung, Krystallform und optischen Eigenschaften nicht immer wahrzunehmen ist; so fragt es sich, ob man nicht auch andere in Bezug auf chemische Zusammensetzung analoge Körper als isomorph betrachten soll, obgleich wegen kleiner Differenzen in der Gröfse der Flächenwinkel oder wegen der Verschiedenheit ihrer optischen Eigenschaften man dieselben in verschiedene Krystallsysteme stellt.

Metalloïde.

A. Lionet (5) empfiehlt zur *Reinigung des Wasserstoffs* das Kupferoxyd. Dasselbe hält in der Kälte die gewöhnlichsten Verunreinigungen des Wasserstoffs, wie Arsenwasserstoff, Schwefel-, Silicium-, Phosphor-, Antimon-, Selen-, Chlorwasserstoff vollständig zurück, nur Kohlenwasserstoffe gehen unabsorbirt durch dasselbe hindurch.

(1) JB. f. 1863, 216. — (2) JB. f. 1878, 298. — (3) JB. f. 1851, 161. — (4) JB. f. 1873, 183. — (5) Compt. rend. 89, 440.

D. Tommasi (1) hat zur Begründung Seiner (2) Ansicht von der *Nichtexistenz des nascirenden Wasserstoffs* das Verhalten des überchlors. Kalis verschiedenen Wasserstoffquellen gegenüber untersucht. Er findet, dafs weder durch Zink und Salzsäure, oder Magnesium und Schwefelsäure, oder Zink und Kupfervitriol, oder Natriumamalgam, oder Zink und Kalilauge, überhaupt durch keines der gewöhnlichen Reductionsmittel, eine Umwandlung des Perchlorats in das Chlorid erfolgt, dafs dagegen durch hydroschwefligsaures Natron, somit durch einen Körper, welcher selbst keinen Wasserstoff entwickelt, diese Ueberführung leicht ermöglicht werde. Es scheint Ihm überhaupt unwahrscheinlich, dafs der bei irgend einer Reaction entwickelte Wasserstoff im Zustand isolirter Atome auftreten könne, sondern Er ist der Meinung, dafs die besonderen Eigenschaften des Wasserstoffs im statu nascendi den Wärmewirkungen zugeschrieben werden müssen, welche den Wasserstoff im Moment seiner Entwicklung begleiten.

Auf eine Bemerkung von T. L. Phipson (3), welcher es nicht logisch findet, auf eine einzige Thatsache hin eine ganze wohl begründete Lehre umzustofsen und hervorhebt, dafs die Körper, wie Er diefs schon früher nachgewiesen habe, im Moment ihrer Abscheidung ganz andere chemische und physikalische namentlich elektrische Eigenschaften besitzen als nach ihrer Isolirung, erwidert Tommasi (4), dafs Seine neue Theorie nicht blofs auf einem einzelnen Factum beruhe, und stellt zu diesem Zwecke noch einige Beobachtungen Anderer zusammen, welche sich zu Gunsten Seiner Theorie über den status nascendi des Wasserstoffs interpretiren lassen. Aufser den Untersuchungen von Gladstone und Tribe (5) über die Wirkung verschiedener Wasserstoffquellen, von S. Kern (6) über die Einwirkung

(1) Ber. 1879, 1701 (Corresp.); Separatabdruck aus dem Journal „Les Mondes" vom 11. Sept. 1879. — (2) JB. f. 1878, 193. — (3) Chem. News 40, 184 und eine weitere Bemerkung, ebendas., 257. — (4) Chem. News 40, 245 und „L'orosi" giornale di Chimica Farmacia e Scienze affini, Jahrgang 2, Nr. 11. — (5) JB. f. 1878, 191. — (6) JB. f. 1876, 286.

von Magnesium auf Metallsalze, von Stahlschmidt (1) über das Verhalten des Zinkstaubs, worüber in den früheren Jahresberichten schon referirt wurde, finden sich hier noch angeführt: erstens eine Arbeit von Guetta, nach welcher die Reduction der Nitrate nicht dem Entstehungszustand des Wasserstoffs, sondern einer thermischen Wirkung zugeschrieben werden mufs; zweitens eine solche von Janvario, nach welcher die Verbindung des Wasserstoffs mit dem Schwefel gleichfalls einer Wärmewirkung von aufsen bedarf; drittens die Methode von G. Papasogli, eine geringe Spur *Nickel* in einer Kobaltlösung durch das Auftreten einer blutrothen Färbung beim Hineintauchen einer Zinkstange in die Lösung der Salze in Cyankalium zu erkennen. Diese rothe Färbung soll nämlich nur bei Anwendung von Zink, nicht aber wenn man demselben Magnesium, oder die noch wirksamere Kette Platin-Magnesium substituirt, eintreten; viertens eine directe Mittheilung von De Wilde, welcher ebenfalls die Thatsache beobachtet hat, dafs Kaliumchlorat durch Natriumamalgam nicht reducirt wird, während diefs beim Bromat der Fall ist.

Dagegen macht J. Thomsen (2) darauf aufmerksam, dafs sich bei Aufstellung der der Argumentation von Tommasi zu Grunde liegenden Zahlen (vgl. Jahresbericht f. 1878, 194) ein wesentlicher Irrthum eingeschlichen habe, welcher die daraus gezogenen Schlüsse unhaltbar mache. Erstens würde nach den daselbst angegebenen Daten die Reduction des chlors. Kalis zu Chlorkalium nicht eine Wärmemenge von 94716 cal *absorbiren*, sondern eine solche *entwickeln*. Zweitens ist die Zahl 9760 cal nicht die Bildungswärme des chlors. Kalis, welche 95840 cal beträgt, sondern die Wärmetönung bei der Spaltung des chlors. Kalis in Chlorkalium und Sauerstoff auf trockenem Wege. Drittens beziehen sich die von Tommasi angeführten Reactionen auf in Wasser gelöstes Kaliumchlorat, und hier beträgt bei der Spaltung dieses Salzes die Wärmeentwicklung 15370 cal.

(1) JB. f. 1866, 219. — (2) Ber. 1879, 2030.

Da nun für die Reduction des chlors. Kalis eine Wärmeabsorption von 94716 cal statt einer Wärmeentwicklung von 15370 cal angenommen worden ist, so ist auch den darauf sich stützenden theoretischen Betrachtungen über die allotropischen Zustände des Wasserstoffs ihre Basis entzogen.

F. Hoppe-Seyler (1) theilt eine Reihe von Versuchen mit, welche die *Activirung des Sauerstoffs durch nascirenden Wasserstoff* beweisen. Veranlafst wurde Er durch die Thatsache, dafs z. B. bei Fäulnifsprocessen die Bildung von freiem Wasserstoff nur da erfolgt, wo Sauerstoff nicht zugegen ist, dafs dagegen bei Zutritt von Sauerstoff nicht allein der nascirende Wasserstoff oxydirt wird, sondern auch noch energische Oxydationswirkungen nebenher eintreten. Um die Versuche möglichst rein und frei von secundären Reactionen auszuführen, wandte Er mit Wasserstoff beladenes Palladiumblech an. Schon durch Graham's (2) Versuche ist bekannt, dafs Palladium bei gewöhnlicher Temperatur keinen Sauerstoff aufnimmt, und ebensowenig wird derselbe dadurch activ gemacht. Wird dagegen ein mit Wasserstoff beladenes Blech in Sauerstoffgas eingeführt, so wird nicht allein sehr schnell Wasser gebildet, sondern es werden auch noch daneben energische Oxydationen auszuführen sein. So wird Indigolösung gelb gefärbt und zerstört; so wird Jodkaliumstärke in wenigen Minuten dunkelblau gefärbt, dann allmählich die Stärke zerstört. Ammoniak wird in salpetersaures Ammoniak verwandelt. Benzol und Toluol werden oxydirt und in phenolartige Körper, letzteres auch in Benzoësäure verwandelt. Selbst Stickstoff scheint durch den mittelst Palladiumwasserstoffs activirten Sauerstoff in salpetrigsaures Ammoniak übergeführt zu werden. Aber nicht allein der nascirende Wasserstoff, sondern überhaupt alle Körper, welche sich mit dem gewöhnlichen Sauerstoff begierig verbinden, scheinen die Fähigkeit einer Activirung des Sauerstoffs zu besitzen. Von dem Phosphor ist diefs ja schon lange bekannt. Er hat diefs nun auch für das Natrium

(1) Ber. 1879, 1551. — (2) JB. f. 1868, 187.

nachgewiesen. Setzt man Natriumscheibchen mit den niedrig siedenden Fractionen des *Petroleumäthers* befeuchtet der Luft aus, bis das Natrium oxydirt ist, so läfst sich in der zurückbleibenden Masse das Vorhandensein der Salze von Essigsäure, *Buttersäure* und *Capronsäure* nachweisen. Hierher gehört auch eine Ihm von E. Baumann mitgetheilte Beobachtung, dafs eine alkalische *Pyrogallussäure*lösung beim Schütteln mit Luft Ammoniak zu salpetriger Säure oxydire.

A. R. Leeds (1) hat ausführliche Untersuchungen über den Einflufs von Volumen und Temperatur bei der *Darstellung des Ozons* mittelst Phosphor mitgetheilt. Zunächst macht Er darauf aufmerksam, dafs die Ozonentwicklung eine stärkere ist, wenn für einen fortwährenden Luftwechsel innerhalb der Glocke oder des Ballons gesorgt wird, ferner dafs zwei mit einander verbundene Glocken im Durchschnitt 25 Proc. mehr Ozon liefern als eine allein, auch eine dritte in Verbindung gebrachte Glocke erhöht noch die Menge des gebildeten Ozons, aber nicht mehr sehr bedeutend, so dafs mehr als drei Glocken anzuwenden keine besondern Vortheile mit sich bringt (2). Für eine regelmäfsige Ozonentwicklung ist es weiter vortheilhaft, für eine stete Reinhaltung der Oberfläche der Phosphorstücke in dem Ozonator zu sorgen, ohne welche die Menge des sich bildenden Ozons sich rasch vermindert. Man erreicht diefs am einfachsten, wenn man statt Wasser oder Schwefelsäure eine verdünnte Mischung von Kaliumdichromat und Schwefelsäure in den Ozonator bringt. Hinsichtlich des Einflusses der Temperatur zeigen Seine Versuche, dafs unterhalb + 6° und wahrscheinlich auch oberhalb 38° kein Ozon mehr entwickelt wird, dafs die günstigste Temperatur für die Ozonerzeugung bei etwa + 24° liegt, bei welcher Temperatur das Maximum von Ozon (im günstigsten Falle 2,5 mg pro Liter Luft) gebildet wird. — In einer späteren Abhandlung theilt Er (3) Seine Resultate mit, die Er bei vergleichenden

(1) Ann. Chem. **198**, 30; Monit. scientif. [3] **9**, 655; Chem. News **39**, 157. — (2) Bezüglich der näheren Beschreibung des in Anwendung gelangten Apparates (Ozonator) mufs auf die Abhandlung verwiesen werden. — (3) Chem. News **40**, 246.

Versuchen mit den verschiedenen *elektrischen Ozonatoren* (1) erhalten hat, und giebt schliefslich eine Beschreibung eines modificirten Apparates dieser Art, welcher durch geeignete Vereinigung mehrerer zu einer Batterie von aufserordentlicher Wirksamkeit sein soll. — Eine Beobachtung von Croft (2), dafs syrupförmige Jodsäure im Momente ihrer Krystallisation Ozon entwickeln soll, kann Er (3) nicht bestätigen. Es treten zwar hierbei Erscheinungen auf, welche mit der Wirkung des Ozons Aehnlichkeit besitzen, aber doch wieder hinlänglich verschieden von derselben sind, und daher eher einer von der Jodsäure zurückgehaltenen Spur von Chlor oder salpetriger Säure, welche im Moment der Krystallisation in Freiheit gesetzt wird, zugeschrieben werden können.

C. T. Kingzett (4) wiederholt Seine frühere (5) Behauptung, dafs bei der langsamen Verbrennung des Phosphors u. s. w. nicht *Ozon*, sondern *Wasserstoffhyperoxyd* auftrete; Er scheint überhaupt die Existenz des Ozons ganz zu negiren, ohne jedoch dafür stichhaltige Gründe beizubringen.

A. R. Leeds (6) hat die Frage über die *Löslichkeit des Ozons in Wasser*, welche von Williamson (7), Soret (8), Meifsner (9), Houzeau, Carius (10) und Schöne (11) bejahend, von Schönbein, Marignac (12), Andrews (13) und Rammelsberg (14) dagegen verneinend beantwortet war, durch neue Versuche zu entscheiden gesucht, und gefunden, dafs Ozon in Berührung mit Wasser demselben seine oxydirenden Eigenschaften mitzutheilen vermag, ja dafs es gerade in Lösung das Maximum von oxydirender Kraft behält.

J. Schiel (15) macht auf die *Ozonbildung* durch Kohlenwasserstoffe, ätherische Oele aufmerksam, worauf die Oxydation

(1) Eine darauf bezügliche Bemerkung von E. Beanes über einen von Ihm construirten und von Leeds nicht angeführten Ozonator siehe Chem. News **40**, 275. — (2) JB. f. 1872, 168. — (3) Chem. News **40**, 257. — (4) Chem. News **40**, 96. — (5) JB. f. 1878, 196. — (6) Ber. 1879, 1881. — (7) Ann. Chem. Pharm. **54**, 127. — (8) Pogg. Ann. **121**, 272. — (9) JB. f. 1863, 126. — (10) JB. f. 1873, 192. — (11) Ebendas. — (12) Compt. rend. 1845, 808. — (13) JB. f. 1855, 288. — (14) JB. f. 1873, 191. — (15) Ber. 1879, 507.

leicht oxydirbarer Metalle, wie Natrium, Blei, Eisen, sogar Kupfer, welche unter Benzol, Petroleumäther, Terpentinöl u. s. w. aufbewahrt werden, zurückzuführen ist. Er ist der Ansicht, daſs bei dieser Ozonbildung die Verdunstung die Hauptrolle spiele und daſs der Flüssigkeit nur die Absorption und Uebertragung des Ozons zufalle. Andererseits ist es überraschend, daſs Kohlenwasserstoffe, unter deren Mitwirkung Metalle so rasch oxydirt werden, letztere unter Umständen gegen Oxydation zu schützen vermögen. So bewahrt Er schon seit zwei Jahren ein Stück Thallium unter Wasser auf, das während dieser Zeit nur zweimal mit je einem einzigen Tropfen Petroleum geschüttelt wurde, ohne daſs bis jetzt die geringste Oxydation zu bemerken gewesen wäre.

Auch G. Bellucci (1) berichtet über die *Ozonisirung* durch ätherische Oele, Blumen und andere wohlriechende Pflanzentheile, künstliche Parfüms, Alkohole und Aldehyde. Im Allgemeinen ist die Wirkung im directen Sonnenlicht am intensivsten, bei manchen Substanzen findet eine Ozonbildung im Dunkeln gar nicht statt. Bei einzelnen Oelen (Lavendelöl, Bergamottöl, Nelkenöl, Petroleum) dauert die durch Insolation hervorgerufene Ozonisirung auch im Dunkeln fort, während ohne Insolation keine Wirkung wahrzunehmen ist.

Nach A. R. Leeds (2) ist die bei der Einwirkung von Säuren auf festes und gepulvertes Kaliumpermanganat anscheinend beobachtete *Ozonentwickelung* auf eine Bildung von freiem Chlor, von einem Gehalt des Permanganats an Chlorid und Chlorat herrührend, zurückzuführen.

A. Volta (3) hat die Einwirkung des *Ozons auf die edlen Metalle* untersucht. Er bestätigt, daſs feuchtes Ozon mit *Silber* Hyperoxyd bildet, trockenes dagegen nicht einwirke; daſs auf *Gold, Platin* und *Palladium* weder feuchtes noch trockenes Ozon von irgend welcher Wirkung sei. In mit Wasserstoff beladenem

(1) Ber. 1879, 1699 (Corresp.); Dingl. pol. J. **234**, 343. — (2) Chem. News **39**, 18. — (3) Gazz. chim. ital. **9**, 521.

Platin oder Palladium wird der erstere leicht zu Wasser oxydirt. Bei der Einwirkung des Ozons auf *Quecksilber* findet Oxydbildung und eine vorübergehende Abplattung des Meniscus statt.

Berthelot (1) theilt weitere Versuche über das *Ozon* und *den Einfluſs der elektrischen Ueberströmung* (effluve electrique) mit. *Wasserstoff und Sauerstoff* im Volumenverhältniſs 2 : 1 der Einwirkung der elektrischen Ueberströmung in den dazu construirten Apparaten (2) ausgesetzt, verbindet sich nicht. Dieser Widerstand des Wasserstoffs gegen die Verbindung ist um so bemerkenswerther, als es gerade die Verhältnisse sind, unter denen sich der Sauerstoff mit den Metallen, schwefliger Säure, arseniger Säure, Jod und selbst mit Stickstoff verbindet. Auch Wasserdampf wird durch Ueberströmung unter diesen Bedingungen nicht zersetzt; der Sauerstoff verbindet sich gleichfalls nicht mehr mit Wasser zu Wasserstoffhyperoxyd. Interessant sind namentlich auch die Erscheinungen, die Er bei der Kohlensäure beobachtet hat. Kohlenoxyd und Sauerstoff im Verhältniſs 2 : 1 gemischt, verbinden sich unter den angegebenen Einflüssen mit einander, ein Theil des Sauerstoffs ist von dem Quecksilber aufgenommen worden, während ein Theil des Kohlenoxyds sich in das braune Suboxyd C_4O_3 verwandelt hat. Dieser unvollständige Charakter der Reaction bleibt auch bestehen, wenn Sauerstoff im Ueberschuſs zugegen ist. Von einer Mischung gleicher Vol. Kohlenoxyd und Sauerstoff sind beispielsweise 93 Proc. des Kohlenoxyds in Kohlensäure, 5 Proc. in das Suboxyd übergegangen und 2 Proc. sind unverändert geblieben. Der Ueberschuſs des Sauerstoffs bedingt daher nicht die vollständige Verbindung des Kohlenoxyds. Im Gegentheil wird die beginnende Zersetzung der Kohlensäure durch die Gegenwart von Sauerstoff nicht verhindert. In einer Mischung gleicher Volumina Kohlensäure und Sauerstoff fanden sich nach einer 12stündigen Einwirkung in der concentrischen Röhre 5 Proc. des

(1) Compt. rend. 88, 50; Ann. chim. phys. [5] 17, 142. — (2) JB. f. 1877, 169.

Gases in Kohlenoxyd und Sauerstoff mit stark oxydirenden Eigenschaften zerlegt. Diese Zersetzung der Kohlensäure durch elektrische Ueberströmung führt auf die Vermuthung, dafs dabei eine *Ueberkohlensäure* CO_3 (?) entstanden ist. Namentlich spricht für diese Annahme, dafs das nach längerer Einwirkung gebildete Gas oxydirbare Körper mit ausnehmender Heftigkeit oxydirt, und auf Ozon berechnet, mehr wirksamen Sauerstoff enthält, als mit reinem Sauerstoff erhalten werden kann. Eine Isolirung dieses interessanten Körpers ist jedoch bis jetzt nicht möglich gewesen.

G. E. Davis (1) bespricht die Darstellung, Eigenschaften und Anwendung des *Wasserstoffhyperoxyds*. Er hebt hervor, dafs dasselbe im Handel zu haben sei, und dafs es zu diesem Zweck aus Baryumhyperoxyd und Flufssäure oder Kieselfluorwasserstoffsäure dargestellt werde, gewöhnlich von einer Concentration, dafs es 10 bis 12 g wirksamen Sauerstoff im Liter enthalte. Er macht dann einige Angaben über die Beständigkeit desselben und empfiehlt es schliefslich als ausgezeichnet wirkendes Oxydationsmittel zu den verschiedensten Bestimmungen in der analytischen Chemie.

Em. Schöne (2) führt fort Seine (3) Experimentaluntersuchungen über das *Wasserstoffhyperoxyd* zu veröffentlichen. In einer dritten Abhandlung bespricht Er das *Verhalten desselben gegen Jodkalium*. Die vorhandenen verschiedenen Angaben: „reines Wasserstoffhyperoxyd wirkt auf Jodkalium gar nicht [Meifsner (4), Struve (5), Loew (6)], nur in concentrirter Lösung [Schönbein], oder in Gasform [Houzeau (7)], unter allen Umständen [Schönbein, Al. Schmidt (8), Weltzien (9)] ein" ergänzt und berichtigt Er auf Grund eigener Versuche durch folgende Sätze: Vollständig reines Wasserstoffhyperoxyd scheidet aus Jodkalium Jod aus, und ist es dabei gleichgültig

(1) Chem. News **39**, 221. — (2) Ann. Chem. **195**, 228. — (3) JB. f. 1878, 197. — (4) JB. f. 1863, 144. — (5) JB. f. 1869, 194; f. 1873, 188. — (6) JB. f. 1870, 215. — (7) JB. f. 1868, 146. — (8) Hämatologische Studien, Dorpat 1865, 62. — (9) JB. f. 1866, 106.

ob es sich in Dampfform oder wässeriger Lösung befindet; hierbei wird caustisches Kali gebildet; die Concentration der Lösungen hat auf die Reaction nur in sofern Einflufs, als dieselbe desto später eintritt und desto langsamer sich vollzieht je verdünnter die Lösungen sind; die durch Wasserstoffhyperoxyd allein bewirkte Oxydation unterscheidet sich durch ihr allmähliches Fortschreiten von der unter Vermittelung des Eisenvitriols stattfindenden und durch ihr momentanes Eintreffen charakterisirten; die Einwirkung des Wasserstoffhyperoxyds auf Jodkalium ist von einer Sauerstoffentwicklung begleitet, welche bei Gemischen von mehr als 0,2 Proc. H_2O_2 durch ein lebhaftes Schäumen sich zu erkennen giebt; die durch die Jodabscheidung hervorgerufene schliefsliche Intensität ist bis zu einer gewissen Grenze unabhängig von der relativen Menge Hyperoxyd, nur wenn die Mengen Wasserstoffhyperoxyd geringer werden als 10 mg im 1 findet ein merkbarer Unterschied in der Intensität der Färbungen statt (bei Zusatz von Stärke wird dieser Unterschied erst bei Gehalten von weniger als 1,2 mg im 1 bemerkbar). Zur Ausführung der Versuche wurden die reinsten Materialien verwendet. Das Jodkalium enthielt keine Spur von Carbonat, Sulfat noch Jodat, es wurde überdiefs noch kurz vor dem Gebrauch im Wasserstoffstrom auf 200° erhitzt, die Lösungen des Wasserstoffhyperoxyds, das destillirte Wasser, das zu den Lösungen diente, wurde unter Vermeidung jeglicher Berührung mit organischen Materien bereitet. Durch Wiederholung der Versuche von Al. Schmidt wurde festgestellt, dafs die Jodausscheidung nicht durch die Gegenwart eines „disponirenden Agens“, wie diefs Meifsner behauptet, bedingt sei, und das gleiche wurde auch für die geringen Spuren von freier Schwefelsäure oder Kohlensäure, welche in den angewandten Hyperoxydlösungen zugegen sein konnten, nachgewiesen. Aus den quantitativen Bestimmungen des zersetzten Wasserstoffhyperoxyds und des ausgeschiedenen Jods ergiebt sich, dafs die Wirkung des Jodkaliums auf das Wasserstoffhyperoxyd im wesentlichen eine katalytische ist, d. h. dafs das erstere das Wasserstoffhyperoxyd veranlafst sich in Wasser und Sauerstoff zu zersetzen, während

es selbst nur zu einem sehr kleinen Theil, dessen Gröfse im Verhältnifs zu der Menge des sich zersetzenden Hyperoxyds selbst bei grofser Verdünnung eine fast verschwindende ist, eine Zersetzung erleidet. Zur Erklärung dieses Vorganges nimmt Er an, dafs wenn sich Jodkalium in Wasser löst, eine theilweise von der relativen Menge des Wassers abhängige Dissociation in Basis und Säure stattfindet.



$$2\,KJ + 2\,H_2O = 2\,KOH + 2\,HJ \qquad (I).$$

Auf jedes dieser Producte wirkt nun das Wasserstoffhyperoxyd ein, auf Kalihydrat unter Bildung von Kaliumdioxyd



$$H_2O_2 + 2\,KOH = K_2O_2 + 2\,H_2O \qquad (II),$$

auf Jodwasserstoff dagegen unter Ausscheidung von Jod :



$$H_2O_2 + 2\,HJ = 2\,H_2O + J_2 \qquad (III).$$

Das hierbei freiwerdende Jod wirkt aber auf das alkalische Dioxyd unter Bildung von Jodkalium und Sauerstoff ein :



$$J_2 + K_2O_2 = 2\,KJ + O_2 \qquad (IV).$$

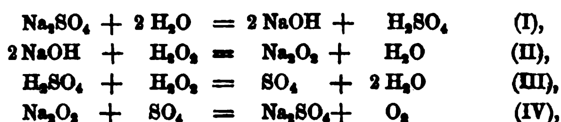
Das regenerirte Jodkalium zersetzt sich aber wieder mit Wasser nach Gleichung (I), der Kreisprocefs beginnt von neuem, so dafs ein und dieselbe Menge Jodkalium eine grofse Menge Wasserstoffhyperoxyd „katalysiren" wird. Die Katalyse ist jedoch keine ganz vollständige, indem stets ein Theil der intermediären Zersetzungsproducte, nämlich Jod und Kalihydrat zurückbleiben, und zwar um so mehr, je gröfser die Masse des Wassers ist, innerhalb derer sich der Procefs vollzieht, da, wenn die Masse Wasser eine erhebliche ist, die Reaction nach Gleichung (II) sich wegen der Dissociation des Kaliumdioxyds in wässeriger Lösung nur mit einem Theil des nach (I) gebildeten Kalis vollzieht, so dafs das nach (III) freigemachte Jod nicht mehr sein Aequivalent Kaliumdioxyd vorfindet, sich also auch nicht mehr vollständig nach (IV) mit Kalium verbinden kann, während andererseits eine entsprechende Menge von Kalihydrat gleichfalls aus dem Actionskreis austritt. Kalihydrat und freies Jod können hier neben einander bestehen, da nach Schönbein (1)

(1) JB. f. 1861, 182.

eine relativ grofse Menge Jodkalium freies Jod vor der Einwirkung freien Kalis schützt. Dafs der Procefs sich in dem Mafse verlangsamt, als die Lösungen verdünnter werden, erklärt sich durch die Beobachtungen von Harcourt (1), nach welchen die durch Gleichung (III) ausgedrückte Reaction desto langsamer vor sich geht, je verdünnter die Lösungen sind. Dafs ferner bei sehr weit geführter Verdünnung (weniger als 1 bis 2 mg H_2O_2 im l) keine Sauerstoffausscheidung mehr zu constatiren ist, beruht darauf, dafs die nach (II) stattfindende Zersetzung immer mehr abnimmt, bis schliefslich von einem gewissen Verdünnungsgrade an, nämlich von der Grenze an, wo für K_2O_2 die vollständige Dissociation in KOH und H_2O_2 eintritt, dieselbe nicht mehr statthaben wird, die Katalyse des Wasserstoffhyperoxyds überhaupt aufhört. Die Thatsache endlich, dafs bei einer eine gewisse Grenze überschreitenden Verdünnung auch die Intensität der durch das freie Jod erzeugten Gelbfärbung abnimmt, während sie diesseits dieser Grenze bei den allerverschiedensten Concentrationsgraden eine anscheinend gleiche ist, glaubt Er dadurch zu erklären, dafs bis zu dieser Grenze die nach (I) und (III) sich bildenden Verbindungen proportional der Menge Wasser wachsen, dafs dagegen jenseits dieser Grenze einerseits der sich bildende Jodwasserstoff nicht mehr sein Aequivalent H_2O_2 vorfindet, andererseits auch das letztere mit HJ bei diesen starken Verdünnungsgraden sich nicht mehr ganz vollständig umsetzt, wefshalb auch eine relativ geringere Menge Jod in Freiheit gesetzt wird. Auf dieser letzteren Thatsache beruht auch die colorimetrische Methode zur Bestimmung geringer Mengen Wasserstoffhyperoxyd in atmosphärischen Niederschlägen. In ähnlicher Weise erklärt Schöne die Zersetzung des Wasserstoffhyperoxyds durch andere Haloïd- und Amphidsalze, ohne zu der Annahme von Engler und Nasse (2), welche die von Ihnen beobachtete Zersetzung des H_2O_2 durch Chlorcalcium oder Chlorkalium durch die wasserentziehende Kraft der genannten

(1) JB. f. 1867, 23. — (2) JB. f. 1870, 210.

Verbindungen erklärten, seine Zuflucht nehmen zu müssen. Einige Versuche, welche Er mit Bromkalium, Chlorkalium und Chlornatrium anstellte, ergaben, dafs Bromkalium in 22 Stunden fast sämmtliches Hyperoxyd katalysirt hatte, während durch Chlorkalium etwas weniger als der vierte Theil, durch Chlornatrium dagegen nur ein Zwanzigstel desselben zersetzt war. Die Energie, mit welcher das Wasserstoffhyperoxyd von den Halogenverbindungen zersetzt wird, nimmt hiernach in dem Mafse zu, als das Atomgewicht der Halogene steigt, und ebenso scheinen auch Kaliumverbindungen energischer zu wirken als Natriumverbindungen. Auch die Wirkungen der Amphidsalze, z. B. der Sulfate, glaubt Er durch folgendes Schema eines Kreisprocesses erklären zu können :



$$Na_2SO_4 + 2\,H_2O = 2\,NaOH + H_2SO_4 \quad (I),$$
$$2\,NaOH + H_2O_2 = Na_2O_2 + H_2O \quad (II),$$
$$H_2SO_4 + H_2O_2 = SO_4 + 2\,H_2O \quad (III),$$
$$Na_2O_2 + SO_4 = Na_2SO_4 + O_2 \quad (IV),$$

wobei die Reaction (III) durch die neuerdings von Berthelot (1) bei der Einwirkung von Wasserstoffhyperoxyd auf concentrirte Schwefelsäure beobachtete Bildung einer höheren Oxydationsstufe des Schwefels eine experimentelle Bestätigung erhält.

Eine vierte Abhandlung (2) hat die Untersuchung des Verhaltens des *Wasserstoffhyperoxyd zu den Sauerstoffverbindungen des Thalliums* (3), *Mangans und Blei's* zum Gegenstand. Aus derselben ist ersichtlich, dafs die niederen Oxydationsstufen dieser Metalle durch eine Wasserstoffhyperoxydlösung bei Gegenwart von Alkali in höhere Oxydationsstufen übergeführt werden; das Wasserstoffhyperoxyd wirkt nach einem Ausdruck von Lenssen (4) in diesem Falle als „alkalipathisches Oxydationsmittel." In Gegenwart von Säuren dagegen reducirt es die höheren Oxydationsstufen dieser Metalle zu niederen : es ist ein „acidipathisches Reductionsmittel." In neutralem Zustande endlich wird

(1) JB. f. 1878, 203. — (2) Ann. Chem. **196**, 58. — (3) Vgl. Schönbein, JB. f. 1864, 170; Willm, JB. f. 1865, 242; Weltzien, JB. f. 1866, 106. — (4) JB. f. 1860, 67.

es im wesentlichen einfach in Wasser und Sauerstoff gespalten; es wird „katalysirt“ und zwar sowohl von den Hyperoxyden des Blei's und Mangans als auch von dem Oxyd des Thalliums. Der Wasserstoffhyperoxyddampf wirkt gleichfalls bräunend auf die Thalliumpapiere ein durch Bildung von Thalliumoxyd. Es folgt daraus, daſs die in der atmosphärischen Luft beobachtete Bräunung des Thalliumpapiers die Gegenwart des Ozons in der letzteren keineswegs sicher beweist.

Eine fünfte Abhandlung (1) handelt von dem Verhalten des *Wasserstoffhyperoxyds gegen Ozon* (2) *und Chlor* (3). Nach Seinen Erfahrungen ist die Einwirkung ozonisirten Sauerstoffs auf verdünnte Lösungen von Wasserstoffhyperoxyd allerdings keine sehr energische, aber nach längerer Berührung tritt vollständige Zersetzung ein. Hiebei verlieren Ozon und Wasserstoffhyperoxyd gleiche Mengen von Sauerstoff; ferner dehnt sich das Gas, in welchem Ozon enthalten ist, um ein Volumen aus, welches gleich ist der Summe der Sauerstoffvolumina, welche beide Körper verlieren. Bezüglich der quantitativen Verhältnisse, in welchen sich das Wasserstoffhyperoxyd mit Chlor zersetzt, findet Er, daſs die bei der gegenseitigen Zersetzung auftretende Menge Sauerstoff das Doppelte von der beträgt, welche das Wasserstoffhyperoxyd mehr als das Wasser enthält. Die Zersetzung des Wasserstoffhyperoxyds durch Chlor erfolgt darnach entweder, wie Weltzien (4) annimmt, nach der Gleichung:



$$H_2O_2 + Cl_2 = 2\,HCl + O_2,$$

oder unter Vermittelung des Wassers:



$$H_2O\,|\overline{O + O}|\,H_2 + Cl_2 = H_2O + O_2 + 2\,HCl.$$

In einer sechsten Abhandlung (5) endlich bespricht Er das Verhalten des *Wasserstoffhyperoxyds zum galvanischen Strom.* Da

(1) Ann. Chem. **196**, 239. — (2) Vgl. Schönbein, JB. f. 1859, 59; Meiſsner, JB. f. 1863, 126 u. 144; C. Hoffmann, JB. f. 1865, 125; Engler und Nasse, JB. f. 1870, 210. — (3) Vgl. Brodie, JB. f. 1850, 296; Aschoff, JB. f. 1860, 168. — (4) JB. f. 1860, 57; f. 1866, 106. — (5) Ann. Chem. **197**, 187.

bei der Elektrolyse von Wasserstoffhyperoxyd gleichzeitig zwei Substanzen Wasser und Wasserstoffhyperoxyd zerlegt werden und aufserdem die Jonen aufeinander einwirken, so sind mehrere Fälle möglich. 1. Fall H_2O_2 ist kein Elektrolyt (1), nur das Wasser resp. H_2SO_4 wird zerlegt, die sich ausscheidenden Jonen wirken aber im statu nascendi auf das H_2O_2 ein.

Elektrolyse	Secundäre Vorgänge an der Kathode	Secundäre Vorgänge an der Anode
 $H_2O = H_2 + O$	 $H_2 + H_2O_2 = 2H_2O$	 $O + H_2O_2 = H_2O + O_2$.

In diesem Fall tritt an der Kathode kein Gas auf, an der Anode doppelt so viel Sauerstoff, als derselbe Strom aus Wasser abgeschieden hätte. 2. Fall H_2O_2 wird ausschliefslich elektrolysirt (2) und zwar in H_2 und O_2. 3. Fall wie beim 2. Das sich entwickelnde Wasserstoffgas wirkt aber reducirend auf einen anderen Theil der H_2O_2 ein (3) : $H_2 + H_2O_2 = 2H_2O$. 4. Fall wie 2 und 3 von den Jonen wirkt aber nicht nur der Wasserstoff, sondern auch der Sauerstoff reducirend auf einen Theil des Elektrolyten ein :

an der Kathode	an der Anode
 $H_2 + H_2O_2 = 2H_2O$	 $O_2 + 2H_2O_2 = 2H_2O + 2O_2$.

5. Fall, H_2O_2 wird ausschliefslich elektrolysirt aber in Sauerstoff und Wasser : $H_2O_2 = H_2O + O$. 6. Fall wie 5, aber der an der Anode sich ausscheidende Sauerstoff wirkt reducirend auf das Hyperoxyd ein : $O + H_2O_2 = H_2O + O_2$. Bezeichnet man mit A das Volum des an der Anode, mit K das Volum des an der Kathode in der Wasserstoffhyperoxydlösung sich ausscheidende Gas, mit A_1 das Volumen des in demselben Stromkreis aus reinem angesäuertem Wasser an der Anode sich entwickelnden Sauerstoffs, mit Z_a die Menge des an der Anode, mit Z_k des an der Kathode zersetzten Wasserstoffhyperoxyds, und endlich mit

(1) Al. Schmidt, hämatologische Studien, S. 122. Dorpat 1865; Rundspaden, JB. f. 1869, 150; Wiedemann, Galvanismus 1, 509. Braunschweig 1872. — (2) Baudrimont, JB. f. 1866, 160. — (3) E. Becquerel, Ann. chim. phys. [3] 11, 179.

Σ die dem Sauerstoffvolumen A_1 entsprechende Menge Wasserstoffhyperoxyd, so würde in den bezeichneten Fällen sein :

	$\frac{K}{A}$	$\frac{A}{A_1}$	$\frac{Z_a}{Z_k}$	$\frac{Z_a}{\Sigma}$
Im 1. Fall	0	2	1	1
„ 2. „	1	2	1	$^1/_2$
„ 3. „	0	2	$^1/_2$	$^1/_2$
„ 4. „	0	4	$^3/_2$	$^3/_2$
„ 5. „	0	1	1	$^1/_2$
„ 6. „	0	2	3	$^3/_2$.

Er hat nun durch genaue Versuche nachgewiesen, daſs bei der Einwirkung eines nicht allzu schwachen, aber auch nicht allzu starken galvanischen Stroms auf nicht allzu verdünnte Lösungen von Wasserstoffhyperoxyd, welche durch Zusatz von nicht mehr als 1 Aeq. Schwefelsäure auf 1 Aeq. Hyperoxyd leitend gemacht sind, $\frac{K}{A} = 0$ und $\frac{A}{A_1} = 2$ zu nehmen ist, daſs ferner unter diesen Umständen die an beiden Elektroden sich zersetzenden Mengen Wasserstoffhyperoxyd unter sich gleich $\left(\frac{Z_a}{Z_k} = 1\right)$ und äquivalent der gleichzeitig von demselben Strom zersetzten Menge Wasser $\left(\frac{Z_a}{\Sigma} = \frac{Z_k}{\Sigma} = 1\right)$ sind. Dieses Resultat kann aber, wie die oben angegebene Tabelle zeigt, nur dann erklärt werden, wenn man annimmt, das Wasserstoffhyperoxyd ist kein Elektrolyt, es wird vielmehr das Wasser (richtiger die Säure) allein der Elektrolyse unterworfen, und die Zersetzung des Hyperoxydes ist nur die Folge eines secundären Processes, indem die beiden Zersetzungsproducte des Wassers H_2 und O im statu nascendi auf das um die Elektroden befindliche Wasserstoffhyperoxyd einwirken. Es folgt ferner aus diesen Versuchen, daſs die von Meidinger (1) und Andern (2) gemachten An-

(1) JB. f. 1853, 282. — (2) Vgl. Jamin, JB. f. 1854, 257; Leblanc,

gaben, dafs bei der Elektrolyse Wasserstoffhyperoxyd entstehe, nicht wohl richtig sein können, da ja die Bedingungen unter denen es besteht, bei der Elektrolyse gerade entgegengesetzt sind.

Seine Angaben über die *Jahresperiode des Gehalts der Luft an Wasserstoffhyperoxyddampf* berichtigt E. Schöne (1) dahin, dafs die daselbst angegebenen Zahlen . ccm H_2O_2 Dampf in 1000 cm (nicht ccm) ausdrücken.

Th. Grofs (2) theilt folgende sonderbare Beobachtung über den *Schwefel* mit. Wird Schwefelmilch mit nicht ganz seinem gleichen Gewicht Leinöl vermischt und dann in einer sehr flachen Schaale allmählich erhitzt, so bildet sich unter Entwicklung widriger Dämpfe eine schwarze poröse Masse, die sich unter den Bedingungen, unter denen Schwefel lebhaft verbrennen würde, nicht mehr entzündet. Mit concentrirter Schwefelsäure mehrere Stunden zum Sieden erhitzt, entsteht unter Entwicklung von schwefliger Säure eine im concentrirten Zustand wie dickflüssiger Schwefel aussehende Flüssigkeit, aus deren verdünnten Lösung durch Schwefelwasserstoff theilweise ein hellbrauner Niederschlag gefällt wird, der sich in Schwefelammonium und heifser Kalilauge löst; dagegen von Salzsäure und chlors. Kali nur wenig verändert wird. Wird der Niederschlag an der Luft erhitzt, so hinterbleibt eine schwarze, gegen Mineralsäuren gleichfalls indifferente Substanz, die auch in einem Sauerstoffstrom zum Glühen erhitzt, sich feuerbeständig zeigt. Im Chlorgas erhitzt, wird sie erst braun und nach längerer Einwirkung weifs und setzt sich zum Theil als Sublimat hinter den heifsesten Stellen des Glasrohrs ab. Durch Erhitzen im Wasserstoffstrom wird dann wieder die ursprüngliche schwarze Substanz erhalten. Da diese durch ihr chemisches Verhalten einer bestimmten Gruppe von Elementen angehörende Substanz nicht in dem Leinöl enthalten sein kann, so kann sie nach Seiner Annahme nur aus

JB. f. 1864, 267; Schönbein, JB. f. 1859, 62; C. Hoffmann, JB. f. 1867, 180; Janeczek, JB. f. 1875, 101; Exner, JB. f. 1878, 150. — (1) Ber. 1879, 346. — (2) Berl. Acad. Ber. 1879, 788.

dem Schwefel stammen, und da ferner aus reinen gasförmigen Schwefelverbindungen abgeschiedener Schwefel sich genau in derselben Weise verhält, so kann dieselbe auch von einer Beimengung der Schwefelmilch nicht herrühren. Da außerdem der Schwefel, unter gewissen Bedingungen destillirt, gasförmige Producte geben soll, die mit keiner bekannten Schwefelverbindung übereinstimmen, so ist es Ihm zweifelhaft geworden, ob der Schwefel ein Element sei. Auch bei dem *Phosphor* will Er ähnliche Erscheinungen, welche die elementare Natur desselben in Frage stellen, beobachtet haben.

J. Fletcher (1) empfiehlt eine neue Darstellungsmethode des *Schwefelwasserstoffs*; darin bestehend, eine Mischung von Schwefel und Paraffin in einem kleinen Glasfläschchen zu erhitzen. Eine Neigung dieser Mischung, leicht zu verpuffen, soll man durch hineingeworfene Thonröhrenstückchen verhindern können. — W. Johnstone (2) hebt in einer Erwiderung hervor, daß Er und Andere dieses Verfahren schon im Jahre 1872 angewendet, aber wegen stattgefundener Explosionen wieder aufgegeben haben.

Berthelot (3) hat beobachtet, daß *Selenwasserstoff* durch Quecksilber bei mehrjähriger Berührung mit demselben unter Bildung eines Quecksilberselenürs und Wasserstoff theilweise zerlegt wird. Auf *Schwefelwasserstoff* wirkt dagegen Quecksilber erst bei hohen Temperaturen gegen 550° ein. Diese Verschiedenheit in dem Verhalten der beiden Wasserstoffverbindungen ist ohne Zweifel auf die verschiedene Bildungswärme zurückzuführen. $H_2 + S$ (fest) verbindet sich unter Wärmeentwicklung (+ 4,3 cal), $H_2 + Se$ dagegen unter Wärmebindung (— 5,4 cal) mit einander.

H. Kolbe (4) hat vergebens versucht von der *Unterschwefelsäure* saure oder Doppelsalze, sowie eine Aethersäure oder Aminsäure darzustellen. Er schließt daraus, daß dieselbe

(1) Chem. News 40, 154. — (2) Ebendas. 40, 167. — (3) Ann. chim. phys. [5] 18, 398. — (4) J. pr. Chem. [2] 19, 485.

nur eine einbasische Säure sei, welche statt durch die Formel $S_2O_6H_2$ durch die einfachere $SO_2(OH)$ ausgedrückt werden müsse.

E. J. Maumené (1) ist der Ansicht, daſs bei der Einwirkung von Jod auf ein Hyposulfit auſser der *Tetrathionsäure* noch 6 weitere *Polythionsäuren*, die einen bei überschüssigem Jod, die andern bei überschüssigem Hyposulfit entstehen müssen. Von den beiden vor der Tetrathionsäure entstehenden Säuren, nämlich $S_2O_4H_2$ und $S_6O_9H_2$, bilde sich die letztere leicht, wenn man 3 Mol. unterschwefligs. Baryt mit 2 Mol. Jod zusammenbringe. Die Lösung bleibt zunächst dunkel, entfärbt sich aber nach einigen Tagen, und es scheidet sich ein Baryumsalz aus, das mit Alkohol gewaschen, genau der Formel S_6O_9Ba entspricht. Mit Silbernitrat entsteht ein weiſser sich schwärzender Niederschlag. Das Natriumsalz krystallisirt in groſsen farblosen Krystallen, es ist leicht löslich. Mit Silbernitrat entsteht ein Niederschlag, der sich rasch in schwarzes Schwefelsilber verwandelt, dabei eine sehr saure Flüssigkeit gebend.

W. Spring hat Seine (2) Untersuchungen über die *Nichtexistenz der Pentathionsäure* auch in deutschen Journalen (3) veröffentlicht. Gegen die Richtigkeit der darin ausgesprochenen Schlüsse erhebt F. Keſsler (4) Einspruch, indem Er sich hauptsächlich auf Seine früheren (5) Analysen der Pentathionsäure mittelst Quecksilbercyanids, welche nach der Gleichung



$$H_2S_5O_6 + HgCy_2 + 2H_2O = 2H_2SO_4 + HgS + 2HCy + S_2$$

das Verhältniſs der als Schwefelsäure, Schwefelquecksilber und als frei gefundenen Schwefelmengen wie 2 : 1 : 2 ergeben hatten, stützt, ohne jedoch neue Versuche anzugeben.

Auch E. Pfeiffer (6) äuſsert gelegentlich eines ausführlichen Referats über die Untersuchung Spring's Seine Bedenken, ob in der That die *Pentathionsäure* nicht existire. Er glaubt dieſs namentlich hinsichtlich der von Spring nicht genau gekannten Arbeit Ludwig's (7) thun zu müssen, welcher

(1) Compt. rend. **89**, 422. — (2) JB. f. 1878, 205. — (3) Ann. Chem. **199**, 97. — (4) Ann. Chem. **200**, 256. — (5) JB. f. 1847 u. 1848, 374. — (6) Arch. Pharm. [3] **14**, 334. — (7) JB. f. 1847 u. 1848, 375.

bei unvollständiger Neutralisation der Säure ein in farblosen Prismen krystallisirendes Kaliumsalz $K_4S_9O_{12} + H_2O$ d. h. eine Verbindung von Tetra- und Pentathionat $K_2S_4O_6$, $K_2S_5O_6 + H_2O$ und ein ebenfalls krystallisirendes Baryumtetrapentathionat BaS_4O_4, $BaS_5O_6 + 6H_2O$ erhalten habe.

Fr. Clausnitzer (1) hat Seine Untersuchungen über *Schwefeloxychloride* jetzt ausführlicher mitgetheilt. Zur Ergänzung des schon früher (2) angegebenen haben wir noch folgendes nachzutragen. Das *Sulfuryloxychlorid* $SO_2(OH)Cl$ siedet zwischen 150 und 151° unter 726 mm Barometerst. (3), eine Verminderung des Drucks um 20,6 mm erniedrigt den Siedepunkt im Mittel um 1°; bei längerem Erhitzen am Rückflufskühler tritt Zersetzung in Schwefelsäure, Schwefligsäureanhydrid und Chlor ein. Das *Sulfurylchlorid* SO_2Cl_2, nach der Methode Melsens (4) durch Einleiten von Chlor und schweflige Säure in Eisessig dargestellt, siedet bei 72 bis 73°. Die Dampfdichte des *Selentetrachlorids*, $SeCl_4$, 3,92 statt der berechneten 7,63 beweist die beim Erhitzen eintretende Dissociation. Das spec. Gewicht der *selenigen Säure* wurde gleich 3,0066, das des *Selenigsäureanhydrids* gleich 3,9538 bei 15° bestimmt. Das *Selenoxychlorid* $SeOCl_2$ siedet bei 175 bis 176° unter 735 mm.

J. B. Hannay (5) theilt im Anschlufs an Seine früheren (6) Versuche über die *Einwirkung des Broms auf Schwefel* mit, dafs die vollständige Dissociation der Brom-Schwefelverbindungen schon durch einen Luftstrom herbeigeführt werden kann, und dafs auf diese Weise ein Rückstand erhalten wird, welcher aus vollkommen reinem Schwefel besteht, der häufig in den prismatischen Formen herauskrystallisirt. Er erklärt die Thatsache, dafs Er bei seinen früheren Destillationsversuchen stets einen bromhaltigen Schwefel im Rückstand erhalten habe, durch den bei der höheren Temperatur erfolgten Uebergang des Schwefels

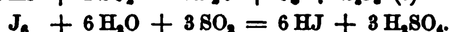
(1) Ann. Chem. 196, 265. — (2) JB. f. 1878, 207. — (3) Vgl. JB. f. 1878, 206, Anm. — (4) JB. f. 1873, 209. — (5) Chem. Soc. J. 35, 16. — (6) JB. f. 1878, 209.

in die zähe Modification, welche im Stande ist, das Brom mit solcher Hartnäckigkeit zurückzuhalten.

Nach A. E. Menke (1) ist der gelbe Körper, welcher bei der *Einwirkung von schwefliger Säure auf die alkalischen Jodide* oder auf *Jodwasserstoffsäure* entsteht und auf Zusatz von Wasser verschwindet, wahrscheinlich ein nur wenig beständiges *Schwefeljodid*, entstanden nach den Gleichungen :



$$8\,HJ + 2\,SO_2 = 4\,H_2O + J_6 + S_2J_2\ (?)$$



$$J_6 + 6\,H_2O + 3\,SO_2 = 6\,HJ + 3\,H_2SO_4.$$

D. Playfair (2) hat in dem *Flugstaub von Pyriten* außer Verbindungen des Arsens, Antimons, Bleis, Kupfers und Eisens noch ungefähr 0,05 Proc. *Thallium*, 0,002 Proc. *Tellur* und 0,001 Proc. *Selen* nachgewiesen.

G. Bruylants (3) empfiehlt zur Darstellung der *Brom- und Jodwasserstoffsäure* die Einwirkung der entsprechenden Halogene auf das Copaivaöl (einen bei der Destillation des Copaivabalsams mit Wasserdämpfen zu erhaltenden Kohlenwasserstoff aus der Classe der Terpene) zu benützen. Man bringt in eine mit Rückflufskühler verbundene Retorte etwa 60 g Copaivaöl, löst darin etwa 20 g J unter Erwärmen auf und läfst dann die Temperatur steigen. Nach wenigen Augenblicken beginnt eine reichliche und regelmäfsige Entwicklung von Jodwasserstoff; wenn sie abnimmt, läfst man die Retorte ein wenig erkalten und führt eine neue, diesmal etwas gröfsere Menge Jod ein. Man erhitzt wiederum und fährt mit der Operation fort, bis man 150 g Jod zugesetzt hat. Diese Menge Jod liefert 145—150 g Jodwasserstoff. Zur Darstellung der Bromwasserstoffsäure verfährt man ebenso, nur dafs man die Vorsicht gebraucht, das Brom tropfenweise aus einem Hahnentrichter zu dem Oel fliefsen zu lassen. 150 g Brom geben 142 g Bromwasserstoffsäure.

G. Wolfram (4) hat genau in der von Kämmerer (5)

(1) Chem. News 39, 19. — (2) Chem. News 39, 245; im Ausz. Dingl. pol. J. 234, 160. — (3) Ber. 1879, 2059; vgl. auch Pellet u. Champion, JB. f. 1870, 248. — (4) Ann. Chem. 198, 95. — (5) JB. f. 1863, 154.

angegebenen Weise die *Ueberbromsäure* durch Einwirkung von Brom auf Ueberchlorsäure darzustellen versucht, es ist Ihm aber ebenso wenig wie Emerson Macivor (1) und Muir (2) gelungen, dieselbe zu erhalten. Das Brom verschwand zwar sofort, als es mit der Ueberchlorsäure in Berührung kam, auch das Destillat zeigte alle die von Kämmerer angegebenen Reactionen, enthielt aber keine Spur von Brom, sondern bestand nur aus Ueberchlorsäure und Schwefelsäure.

J. B. Hannay (3) theilt einige Versuche mit, welche Er zur Darstellung des von Kämmerer (4) beschriebenen *Jodtetrachlorids* JCl_4 unternommen hat. Er findet, dafs die höchste einigermafsen beständige Verbindung das Jodtrichlorid ist, welches Er durch Sublimation im Chlorstrom in schön gelben dünnen Blättchen erhalten konnte. Dasselbe löst sich in flüssigem Chlor zu einem röthlichen Liquidum, welches nahezu der Zusammensetzung JCl_6 entspricht, das aber sofort nach Aufhebung des Drucks Chlor verliert und in das Trichlorid übergeht. Eine dazwischen liegende Verbindung JCl_4 konnte Er nicht beobachten.

Ph. v. Jolly (5) hat sowohl auf Grund von Wägungen als auch von eudiometrischen Messungen nachgewiesen, dafs der *Sauerstoffgehalt der Atmosphäre* nicht ganz unbedeutenden Schwankungen unterliegt. Seine Wägungsversuche ergeben Differenzen, welche bis zu 0,9 mg pro Liter Luft betrugen, was einem wechselnden Sauerstoffgehalt von 20,96 bis 20,47 entspricht, und dieselben Resultate 21,01 bis 20,53 wurden bei Seinen eudiometrischen, mit der gröfsten Genauigkeit mit einem neuen Eudiometer (der Sauerstoff wird der Luft durch eine mittelst eines galvanischen Stromes glühend gemachte Kupferspirale entzogen) ausgeführten Messungen, erhalten. Einen Zusammenhang mit der Windrichtung konnte Er insofern constatiren, als die kleineren Werthe hauptsächlich bei südlichen Winden, die gröfse-

(1) JB. f. 1876, 187. — (2) Ebendas. — (3) Chem. Soc. J. 35, 169. — (4) JB. f. 1861, 139. — (5) Ann. Phys. [2] 6, 520.

ren Werthe dagegen bei nördlichen Winden auftreten. Er nimmt daher an, dafs in der tropischen Zone, wahrscheinlich in Folge lebhafterer Oxydationsprocesse die Luft sauerstoffärmer sei, als in der Polarregion.

Nach E. W. Morley (1) ist die Ursache von dem *wechselnden Sauerstoffgehalt der Atmosphäre* in dem senkrechten Herabsteigen eines Luftstroms aus den kälteren und höheren Theilen der Atmosphäre zu suchen. Er geht dabei von Dalton's Ansicht aus, dafs vermöge des gröfseren spec. Gew. des Sauerstoffs gegenüber dem Stickstoff das Verhältnifs des Sauerstoffs zum Stickstoff mit zunehmender Höhe sich verringert. Eine gröfsere und plötzliche Depression der Temperatur, welche durch einen solchen herabsinkenden kalten Luftstrom veranlafst wird, müfste sich defshalb durch eine Erniedrigung des Sauerstoffgehalts zu erkennen geben. Er hat nun zahlreiche eudiometrische Bestimmungen der Luft ausgeführt und hierbei nachweisen können, dafs mehrere während der Untersuchungsperiode stattgefundene plötzliche Temperaturerniedrigungen mit einem Sinken des Sauerstoffgehalts der Atmosphäre zusammengefallen sind.

Auch A. R. Leeds (2) theilt eine Reihe von *Sauerstoffbestimmungen in der Atmosphäre* zu verschiedenen Zeiten und an verschiedenen Plätzen von New-York mit. Dieselben ergaben einen zwischen 20,821 bis 21,029 schwankenden Sauerstoffgehalt.

W. R. Nichols (3) theilt Seine Untersuchungen über die in *Abzugskanälen enthaltene Luft* (sewer air) speciell eines Abzugskanals der Berkeley street Boston, Mass. mit. Von den zahlreichen Bestimmungen des Sauerstoffs, Stickstoffs und der Kohlensäure sind es namentlich die letzteren, welche wegen ihres veränderlichen Charakters einiges Interesse verdienen. Aus der folgenden Zusammenstellung ergiebt sich, dafs die Menge derselben in den heifsen Monaten beträchtlich gröfser ist, als in den kalten.

(1) Chem. News 40, 184 u. 199; Sill. Am. J. [3] 18, 168. — (2) Monit. scientif. [3] 9, 108. — (3) From the Report of the Superintendent of Sewers. Boston 1879.

31	Bestimmungen	im	Januar	ergaben	im	Mittel	8,65	Vol.	CO_2	in	10000	Thl.	Luft.
44	„	„	Februar	„	„	„	8,16	„	„	„	„	„	„
47	„	„	März	„	„	„	11,58	„	„	„	„	„	„
12	„	„	April	„	„	„	10,75	„	„	„	„	„	„
8	„	„	Juni	„	„	„	27,52	„	„	„	„	„	„
8	„	„	Juli	„	„	„	21,92	„	„	„	„	„	„
6	„	„	August	„	„	„	23,95	„	„	„	„	„	„

J. Reiset (1) hat neue *Kohlensäurebestimmungen in der atmosphärischen Luft* angestellt. Als Resultat derselben ergiebt sich folgendes: die atmosphärische Luft im Freien enthält im Mittel 2,942 Volumina Kohlensäure in 10000 Volumen Luft. Selbst verschiedenartige Bedingungen ändern dieses Verhältnifs im Maximum nur um 0,03 Prom.

E. J. Mills d. J. und T. U. Walton (2) haben Versuche angestellt, um den *Einflufs der schwefelsauren Alkalien auf die Ammoniakbildung* bei der Reduction von Kaliumnitrat mittelst Zinkamalgam zu bestimmen. Als Resultat einer gröfseren Versuchsreihe ergiebt sich, dafs dieser Einflufs ein sehr bemerkenswerther ist; dafs je mehr Sulfat hinzugefügt wird, um so schneller die Reaction sich vollzieht; dafs gleiche Gewichte Natrium- oder Kaliumsulfat nahezu denselben Effect ausüben.

Nach E. Brücke (3) stammt das im *destillirten Wasser enthaltene Ammoniak* nicht vom atmosphärischen Stickstoff, sondern von im Wasser enthalten gewesenem Ammoniak oder von solchem, das während der Destillation durch Zersetzung organischer Substanzen darin gebildet wird.

L. Troost (4) beschreibt zwei *neue Verbindungen des Ammoniaks mit Chlorwasserstoff*, welche sich bilden, wenn man vollkommen trockenes Ammoniakgas mit trockener Salzsäure sättigt und das so erhaltene Ammoniumchlorid in einem verschlossenen Gefäfs mit einem grofsen Ueberschufs von trockenem Ammoniak bei verschiedenen niederen Temperaturen zu-

(1) Compt. rend. 88, 1007. — (2) Lond. R. Soc. Proc. 28, 268. — (3) Zeitschr. anal. Chem. 1878, 345 aus Polyt. Notizbl. 31, 1. — (4) Compt. rend. 88, 578.

sammenbringt. Die erste Verbindung enthält auf 1 HCl 4 NH_3. Sie schmilzt bei + 7°, ihre Krystalle polarisiren energisch das Licht und gehören daher einem andern Krystallsystem an, als die gewöhnlichen Salmiakkrystalle. Für die Existenz einer besonderen Verbindung spricht namentlich auch die nur von der Temperatur abhängige Tension ihrer Dissociationsproducte. Die zweite Verbindung enthält auf 1 HCl 7 NH_3; sie schmilzt bei — 18°. Die Flüssigkeit zeigt den Charakter der Ueberschmelzung in hohem Grade, rasch auf — 40° abgekühlt, wird sie zuerst zähe und erstarrt dann zu einer durchscheinenden Krystallmasse von nicht bestimmbaren optischen Eigenschaften. Ihre Dissociationserscheinungen sind genau dieselben, wie die der ersteren Verbindung.

In einer zweiten Mittheilung berichtet Derselbe (1) über *Verbindungen des Schwefelwasserstoffs mit überschüssigem Ammoniak*. Die eine wird bei 0° in anscheinend orthorhombischen Krystallen erhalten, welche stark auf das polarisirte Licht einwirken und sich dadurch von dem bekannten Ammoniumsulfhydrat unterscheiden, die zweite schmilzt bei — 8° und ist geneigt bis — 25° im überschmolzenen Zustand zu verharren, die dritte kann selbst bei — 55° noch nicht fest erhalten werden.

Auch J. Maumené (2) hat durch Hineinwerfen von festem fein gepulvertem Amoniumsulfid $(NH_4)_2S$ in sehr starkes auf 0° abgekühltes Ammoniak durchscheinende Krystalle erhalten, welche einem *basischen Ammoniumsulfid* $(NH_4)_2S, 4NH_3$ angehören.

Nach H. Vogler (3) besteht das *käufliche kohlens. Ammoniak* aus einer Verbindung gleicher Mol. saurem Ammoniumcarbonat und Ammoniumcarbaminat $CO_3(NH_4)H + NH_2CO_2NH_4$, das Verwitterungsproduct desselben sehr annähernd aus saurem Carbonat $CO_3(NH_4)H$. Letzteres ist nicht luftbeständig, wie häufig angegeben wird, sondern verdunstet langsam schon bei gewöhnlicher Temperatur unter Zersetzung.

(1) Compt. rend. 86, 1267. — (2) Compt. rend. 89, 506. — (3) Zeitschr. anal. Chem. 1878, 451.

G. Bertoni (1) stellt *Hydroxylamin* in der Weise dar, dafs Er das Product der Einwirkung von Nitrat, Zinn und Salzsäure mittelst Bleioxyd oder Bleiweifs von Zinn und Salzsäure und nach mehrtägiger Einwirkung durch Schwefelwasserstoff von Blei befreit, die Lösung verdampft und aus der restirenden Salzmasse das Hydroxylamin nach Lossen's (2) Methode auszieht. Kaliumpermanganat oder Chromsäure oxydiren Hydroxylaminlösungen unter Entwicklung von Stickstoff und Stickoxydul zu Nitrit und Nitrat. In der alkalischen Lösung bildet sich relativ mehr Nitrit. Auch die Oxyde der edlen Metalle werden unter Bildung von salpetriger Säure leicht reducirt. Da Hydroxylamin auch die rothen Blutkörperchen reducirt, so wirkt es auf den Organismus als heftiges Gift.

W. Zorn (3) hat gefunden, dafs wenn man bei der Elektrolyse von Kalium- oder Natriumnitrit am negativen Pol eine Quecksilberelektrode anwendet, reichliche Mengen von *untersalpetrigs. Salz* und *Hydroxylamin* gebildet werden. Die Ausbeute an ersterem ist eine so günstige, dafs diese Darstellungsweise der früheren (4) unbedingt vorzuziehen ist, aber auch das Hydroxylamin entsteht in so reichlicher Menge, dafs man dasselbe, wenn es sich um die Darstellung von Nitrosylsilber handelt, vorher durch Behandeln mit Quecksilberoxyd zerstören mufs, ehe man die untersalpetrige Säure mit Silbernitrat fällt. Auch das Nitrat liefert bei der Elektrolyse dieselben Producte wie das Nitrit, nur dauert die Zersetzung, da es vorher zu Nitrit reducirt werden mufs, noch einmal so lange. Die Darstellung gröfserer Mengen Nitrosylsilber nach dem früheren (5) Verfahren erleichtert Er sich dadurch, dafs Er das Natriumamalgam in berechneter Menge und grofsen Stücken in die mittlere Kugel eines Kipp'schen Apparates gab, die untere Kugel mit der entsprechenden Menge Nitritlösung und die obere Kugel bis zur Hälfte mit destillirtem Wasser füllte. Da man die Reaction durch lang-

(1) Gazz. chim. ital. 9, 569 u. 571. — (2) JB. f. 1868, 672. — (3) Ber. 1879, 1509; Dingl. pol. J. 234, 348. — (4) JB. f. 1871, 235. — (5) JB. f. 1877, 220.

sames Ausströmen der sich entwickelnden Gase zu reguliren und starkes Erwärmen durch Einstellen in einen Kübel kalten Wassers zu vermeiden vermag, so geht die Reduction sehr viel gleichmäfsiger von Statten, als diefs durch Eintragen des Amalgams mit der Hand geschehen kann. Die Angaben von Menke (1), dafs beim Schmelzen von Natronsalpeter mit Eisenfeile untersalpetrigs. Salz sich bilden soll, konnte Er nicht bestätigen.

G. Lechartier (2) hat die *Einwirkung der alkalischen Pyrogallussäure auf Stickoxyd* untersucht, die hierbei stattfindende Volumenverminderung beträgt nahezu $^2/_3$. Das rückständige Gas besteht neben einer geringen Menge Stickstoff aus reinem *Stickoxydul.* Die Einwirkung der Pyrogallussäure besteht daher in einer Spaltung des Stickoxyds in ein höheres und niederes Oxyd : $12NO = 4N_2O + N_2O_5 + N_2O_3$.

Nach J. Gay (3) ist die Absorption des *Stickoxyds durch Eisenoxydulsalze* abhängig von Temperatur und Druck. Bis etwa 8° und unter gewöhnlichem Atmosphärendruck entspricht die absorbirte Stickoxydgasmenge annähernd der Verbindung : $2NO, 3FeSO_4$, zwichen 8° bis nahe an 25° dagegen annähernd der schon von Peligot aufgestellten Formel : $NO, 2FeSO_4$, endlich gegen 25° der Formel : $NO, 5FeSO_4$. Die Verbindung ist jedoch eine sehr lose, indem schon beim Hindurchleiten von Wasserstoff alles Stickoxyd entweicht und unverändertes Eisenoxydulsalz zurückbleibt. Durch Reductionsmittel, namentlich durch Eisenoxydul selbst, wird das absorbirte Stickoxyd unter beträchtlicher Wärmeentwicklung in Stickstoff und Stickoxydul verwandelt.

L. T. Wright (4) hat Seine (5) Versuche, welche die Bildung von Stickstoffoxyden beim Verbrennen von Wasserstoff oder Kohlenwasserstoffen auf einen Ammoniakgehalt der Luft zurückführen, ausführlicher mitgetheilt.

G. Lunge (6) hat neue Versuche zur Entscheidung der

(1) JB. f. 1878, 222. — (2) Compt. rend. 89, 308. — (3) Compt. rend. 89, 410. — (4) Chem. Soc. J. 35, 42. — (5) JB. f. 1878, 221. — (6) Dingl. pol. J. 233, 63; Ber. 1879, 357.

Frage, ob das *Salpetrigsäureanhydrid* im Dampfzustand existirt, angestellt. Wenn 2 Mol. der Verbindung N_2O_3 sich in der That im Dampfzustand sofort in 2 NO und N_2O_4 dissociiren, so mufs sich Sauerstoff diesem Gemenge gegenüber so verhalten, dafs alles Stickoxyd sofort und vollständig weiter zu N_2O_4 oxydirt wird. Wenn aber Sauerstoff diese Wirkung nicht hat, so kann nicht blofs ein mechanisches Gemenge, sondern es mufs eine chemische Verbindung N_2O_3 vorhanden sein. Seine mit möglichst reinem aus flüssigem Salpetrigsäureanhydrid gemachten Versuche haben ergeben : das Salpetrigsäureanhydrid wird durch Verdampfen allerdings theilweise dissociirt; eine vollständige Dissociation ist jedoch weder durch Vermischen mit einem ungemein grofsen Luftüberschufs noch durch Anwendung höherer Temperaturen zu erreichen. In den meisten Fällen bleibt ein sehr ansehnlicher Rest, bis zu drei Viertel unzersetzt, welcher somit im Dampfzustand als Salpetrigsäureanhydrid existiren mufs. Eine Zunahme der Tendenz zur Dissociation ist mit wachsendem Luftüberschufs nicht zu verkennen, wenn auch Ausnahmen vorkommen. Ein Einflufs der Temperatur auf die Dissociation läfst sich nicht nachweisen, das Dissociationsverhältnifs ist bei ähnlicher Luftmenge selbst bei weit auseinander liegenden Temperaturen stets dasselbe. Es kann darnach das Salpetrigsäureanhydrid selbst bei Temperaturen von 150° in Dampfform bestehen, hat aber in dieser Form eine gewisse Neigung zur Dissociation, welche durch Luftüberschufs gesteigert wird. Die Versuche wurden in der Art ausgeführt, dafs der beim Herausnehmen der die salpetrige Säure enthaltenden Condensationsröhren sich entwickelnde Gasstrom, welcher aus fast reiner salpetriger Säure bestand, in zwei Zweige getheilt wurde, von denen der eine direct in Schwefelsäure aufgefangen und analysirt wurde, während man den andern mit gemessenen Mengen trockener Luft mischte, durch ein auf bestimmten Temperaturen von 3,5° bis 153° erhaltenes Rohr führte, dann gleichfalls von Schwefelsäure absorbiren liefs und endlich analysirte. Da in der letzteren Absorptionsröhre die durch die Mischung mit Luft gebildete Untersalpetersäure sich als ein Gemenge von Nitrosulfonsäure

und Salpetersäure vorfinden mufste, so konnte man sicher berechnen, wie viel von der salpetrigen Säure dissociirt und von der Luft in Untersalpetersäure verwandelt worden und wie viel unverändert geblieben war. Controlversuche bewiesen, dafs Durchleiten von Luft die Nitrosylschwefelsäure (Nitrosulfonsäure) durchaus nicht verändert, sowie auch dafs trockene Luft die Untersalpetersäure nicht höher oxydirt. Die Bestimmung des Gesammtstickstoffs wurde durch die Quecksilbermethode mittelst des Nitrometers, der zur Oxydation der niederen Stickstoffsäuren bis zur Salpetersäure nöthige Sauerstoff durch Titriren mit Chamäleon ermittelt.

Derselbe (1) hat ferner in sehr eingehender Weise das *Verhalten der Säuren des Stickstoffs zur Schwefelsäure* untersucht. Die Resultate der sehr zahlreichen Versuche lassen sich in Folgendem zusammenfassen. Die Untersalpetersäure kann als solche unter gewöhnlichen Umständen in Berührung mit Schwefelsäure nicht bestehen, sondern zerlegt sich in salpetrige Säure, welche mit einem Theil der Schwefelsäure zu Nitrosylschwefelsäure (Kammerkrystalle) zusammentritt und Salpetersäure, welche sich unverändert auflöst :


$$N_2O_4 + H_2SO_4 = SO_2(OH)(ONO) + NO_3H.$$

Die Nitrosylschwefelsäure löst sich in der überschüssigen Schwefelsäure zu einer farblosen Flüssigkeit auf, jedoch nur bis zu einer gewissen Grenze (Sättigungscapacität der Schwefelsäure für Nitrosylschwefelsäure), welche um so höher liegt, je concentrirter die Schwefelsäure ist. Ueber die Grenze macht sich zunächst eine gelbliche Farbe bemerklich. Da jedoch solche Säuren bei längerem Kochen farblos werden, so scheint der Ueberschufs von Nitrosylschwefelsäure einigermafsen lose gebunden zu sein. Der von Winkler beobachtete Zustand, wo eine Mischung 60grädiger Schwefelsäure und Untersalpetersäure schon in der Kälte eine gelbrothe Farbe zeigte und beim Erwärmen stürmisch Untersalpetersäure entwickelte, kann nur stattfinden, wenn das

(1) Dingl. pol. J. **233**, 155 u. 235; Ber. 1879, 1058.

Gemenge weit mehr Untersalpetersäure enthält als 150 mg N_2O_3 auf 1 ccm Säure. Alle Nitrosen d. h. Auflösungen von Nitrosylschwefelsäure in Schwefelsäure nehmen beim Erwärmen eine goldgelbe oder noch dunkler gelbe Farbe an, werden aber beim Erkalten wieder farblos. Dieser Farbenübergang läfst sich beliebig oft wiederholen; er deutet keine Zersetzung der Verbindung an, die sich bei noch viel höheren Temperaturen beständig erweist, sondern scheint nur auf einer Intensitätserhöhung der Farbe durch Erwärmen zu beruhen. Die Beständigkeit der Nitrosylschwefelsäure in schwefelsaurer Lösung ist selbst beim Siedepunkt der Schwefelsäure sehr grofs, wenn das spec. Gewicht der letzteren nicht unter 1,7 fällt. Es geht zwar beim Kochen Stickstoff verloren, aber der Rückstand enthält immer noch Nitrosylschwefelsäure, wenn man aber die entweichenden Dämpfe condensirt und zurückfliefsen läfst, so tritt ein bedeutender Verlust durch Denitrirung ein. Bis zu einer Concentration von 1,65 spec. Gewicht ist die Neigung zur Bildung der Nitrosylschwefelsäure so grofs, dafs selbst daneben vorhandene Salpetersäure reducirt und zur Bildung von Nitrosylschwefelsäure verwendet wird. Bei einer Säure von 1,71 spec. Gewicht findet diese Umwandlung schon nach kurzem Kochen fast vollständig statt, bei 1,65 spec. Gewicht nur noch unvollständig. Unter 1,65 spec. Gewicht nimmt die Beständigkeit der Nitrosylschwefelsäure sehr rasch ab. Bei einer Säure von 1,6 spec. Gewicht tritt schon im Wasserbade grofsentheils Zersetzung ein. Eine Säure von 1,5 entwickelt schon in der Kälte die zugesetzte salpetrige Säure zum Theil in der Form von Stickoxyd. Die neben der Nitrosylschwefelsäure vorhandene Salpetersäure bleibt auch in verdünnteren Säuren selbst bei längerem Kochen noch gröfstentheils in der Flüssigkeit zurück, woraus hervorgeht, dafs, wenn die Nitrosen des Gay-Lussac'schen Absorptionsthurms der Schwefelsäurefabriken bei fehlerhaftem Betrieb auch Salpetersäure enthalten, eine vollständige Denitrirung durch heifses Wasser oder Dampf nicht erreicht werden kann. Die Neigung zur Bildung der Nitrosylschwefelsäure ist so grofs, dafs bei gleichzeitigem Einleiten von Luft und salpetriger Säure oder Stickoxyd

in Schwefelsäure eine Oxydation zu Untersalpetersäure oder Salpetersäure nicht wahrgenommen werden kann. Er macht schliefslich darauf aufmerksam, dafs salpetrige Säure von Natronlauge nicht absorbirt wird, weil dabei eine theilweise Spaltung in Salpetersäure und Stickoxyd stattfindet, sowie dafs die violette Färbung, welche bei der Einwirkung reducirender Agentien auf nitrose Säure beobachtet wird, von einer Auflösung des Stickoxyds in solcher Säure möglicherweise von einer zwischen NO und N_2O_3 liegenden sehr unbeständigen Verbindung des Stickstoffs mit Sauerstoff herrührt.

A. v. Lösecke (1) hat Versuche über die *Bildung des salpetrigs. Ammoniums beim Verdunsten von Wasser* angestellt und gefunden, dafs die Menge des gebildeten Nitrits um so reichlicher ist, bei je niederer Temperatur die Verdunstung erfolgt. Ein l Wasser in einer flachen Schale mäfsig kochend eingedampft ergab mit Zink und Eisenpulver, Kalihydrat und Alkohol so viel Ammoniak, dafs sich daraus eine Salpetersäuremenge von 0,148 in 100000 Thl. Wasser berechnet. Ein l Wasser bei 40—50° abgedunstet ergab in derselben Weise bestimmt 0,5823 Salpetersäure in 100000 Thl., und 5 l bei gewöhnlicher Temperatur von Anfang Juni bis Ende September verdunstet, das überraschend hohe Resultat von 2,9608 Salpetersäure auf 100000 Thl. Wasser. Er schliefst daraus, dafs dieses Verhalten des Wassers auf die Ernährung der Pflanzen von grofsem Einflusse sein mufs und dafs dieser durch Bildung von Ammoniumnitrit möglichen Stickstoffzuführung aus der Luft eine gewisse Bedeutung beigelegt werden mufs.

Th. Schlösing und A. Muntz (2) haben das als Ursache der *Nitrification* (3) zu betrachtende Ferment im reinen Zustande zu cultiviren gesucht, es ist Ihnen hierbei gelungen, kleine punktförmige Körperchen zu erhalten, welche grofse Aehnlichkeit mit den Organismen besitzen, die von Pasteur im Wasser aufge-

(1) Arch. Pharm. [3] 14, 54. — (2) Compt. rend. 89, 891. — (3) JB. f. 1877, 227.

funden und mit dem Namen glänzende Körperchen (corpuscules brillants) bezeichnet worden sind und welche Sie, da in solchen Nitrate bildenden Lösungen keine andere Organismen wahrzunehmen waren, als das nitrificirende Ferment betrachten. Dieselben haben immer sehr kleine Dimensionen, doch scheint die Natur des Mittels auf ihre Gröſse von Einfluſs zu sein. Sie vervielfältigen sich nur langsam, wahrscheinlich durch Knospung. Durch eine Temperatur von 100°, selbst von 90°, wird das Ferment unfehlbar getödtet. Auch einer andauernden Entziehung des Sauerstoffs scheint es nicht widerstehen zu können. Auch das Austrocknen, selbst wenn es bei gewöhnlicher Temperatur geschieht, ist ihm nicht günstig. Seine hauptsächlichsten Feinde sind die Pilze, deren Entwicklung die Salpeterbildung hindert, gewöhnlich nimmt es aber seine Funktionen wieder auf, wenn der Pilz seine Wirkung erschöpft hat und abstirbt. Das Salpeterferment ist sehr verbreitet, es findet sich in jedem Ackerboden, in den Gewässern besonders reichlich in den unreinen Wässern der Cloaken und Abzugskanäle und scheint mit Vorliebe an der Oberfläche fester Körper zu haften. In der Luft findet es sich dagegen nicht vor. Eine zweite Mittheilung von Ihnen (1) enthält Beobachtungen über die Bedingungen der Nitrification. Unterhalb 5° ist sie auſserordentlich schwach; erst gegen 12° beginnt sie merkbarer zu werden; von da an nimmt sie auſserordentlich rasch zu bis auf 37°, von wo an dann wieder eine Abnahme eintritt, bis sie über 55° fast ganz aufhört. Gegenwart von Sauerstoff und Feuchtigkeit ist unerläſslich; die Menge des gebildeten Nitrats steht daher in geradem Verhältniſs zu der der Luft dargebotenen Fläche, sowie zu dem Feuchtigkeitsgrade des in der Nitrification befindlichen Mittels. Eine gewisse Alkalinität des Mittels ist gleichfalls nothwendig; in der Natur ist es gewöhnlich der kohlens. Kalk, welcher die Rolle des Alkalis übernimmt. Dasselbe Resultat wird übrigens auch mit sehr verdünnten Lösungen der kohlens. Alkalien erreicht, doch darf ihre

(1) Compt. rend. 89, 1074.

Concentration 2 bis 3 Prom. nicht übersteigen, weil sonst die Wirkung des nitrificirenden Ferments vermindert oder ganz aufgehoben wird. Kleine Mengen der neutralen Salze der Alkalien oder alkalischen Erden scheinen jedoch ohne Einfluſs zu sein. Die Gegenwart organischer Stoffe ist gleichfalls nothwendig; die verschiedensten Substanzen, wie Zucker, Glycerin, Alkohol, Weinsäure u. s. w., können den zu dieser Reaction nothwendigen Kohlenstoff liefern, ebenso gut wie die organischen Verwesungsprodukte oder der Humus des Bodens. Die Nitrification vollzieht sich mit annähernd gleicher Intensität im Dunkeln wie an schwach beleuchteten Orten, dagegen bringt lebhafte Beleuchtung, wie schon Warington (1) bemerkte, eine merkliche Verlangsamung des Processes hervor. An der Stelle der Nitrate treten häufig auch Nitrite auf, namentlich bei Temperaturen unter 20° und unter Verhältnissen, bei welchen wie in flüssigen Mitteln die Einwirkung der Luft gehindert ist.

R. Warington (2) hat Seine (3) Untersuchungen über *Nitrification* fortgesetzt. Das Endresultat Seiner zahlreichen Bestimmungen faſst Er in folgenden Sätzen zusammen. Eine Lösung von Chlorammonium mit Pflanzennahrung versetzt, wird nicht nitrificirt, wenn Keime ausgeschlossen werden; eine solche mit Calciumphosphat und Kaliumsulfat, sowie eine solche mit den Phosphaten und Sulfaten des Calciums, Kaliums und Magnesiums und mit Zuckerlösung versetzt, wird nicht nitrificirt, selbst wenn Keime ausgesät werden. Eine Chlorammoniumlösung, Kaliumtartrat enthaltend, kann auf Zusatz von Phosphaten und Sulfaten und ausgesäten Keimen nitrificirt werden, doch geht die Nitrification langsam von Statten. Die Nitrification findet nur rasch statt wenn eine salzbildende Basis, wie Calciumcarbonat, zugegen ist; auch in Lösungen, welche frei von Calciumsalzen sind, kann dieselbe stattfinden. Einge Menge von 3 Thl. Kohlenstoff (in der Form von Tartrate) auf 10 Thl. Stickstoff (in der

(1) JB. f. 1878, 222 und das folgende Referat. — (2) Chem. Soc. J. 35, 429; Pharm. J. Trans [3] 9, 985; Chem. News 39, 224; Monit. scientif. [3] 9, 1123. — (3) JB. f. 1878, 222.

Form von Chlorammonium) ist hinreichend für den Vorgang der Nitrification, und wahrscheinlich genügt ein noch geringeres Verhältnifs. Lösungen, welche noch 0,64 g NH_4Cl im l enthalten, werden noch vollkommen nitrificirt, die Grenze der vollständigen Nitrification ist überhaupt noch nicht sicher festgestellt. Schimmelbildung und ebenso das Wachsen von Bacterien ist nicht die Ursache der Nitrification. Licht ist sicherlich schädlich für die Nitrification, das nitrificirende Ferment scheint durch das Licht getödtet zu werden, doch sind in dieser Beziehung noch weitere Untersuchungen nöthig. Bei einer Temperatur von 40° findet die Nitrification nicht statt, ein längeres Aussetzen auf diese Temperatur scheint das Ferment zu zerstören. Ein Aussäen einer kleinen Menge einer nitrificirenden Flüssigkeit zu einer Ammonsalzlösung von passender Zusammensetzung bedingt keineswegs eine unmittelbar darauf folgende Wirkung. Eine Periode der Ruhe, oft von beträchtlicher Dauer, eine Incubationszeit geht der activen Wirkung des Ferments voraus. Eine Zunahme in der Concentration der Ammonsalzlösung, sowie eine passende Steigerung der Temperatur vermindert die Dauer dieser Incubationszeit. Die Periode der activen Nitrification verläuft ebenfalls rascher bei gröfserer Concentration und höherer Temperatur. Der Verlauf des Nitrificationsprocesses ist kein gleichmäfsiger, er beginnt langsam, nimmt rasch zu, erreicht ein Maximum und vermindert sich dann wieder; auch das Product der Nitrification ist kein gleichmäfsiges, manchmal wird salpetrige Säure, manchmal Salpetersäure gebildet. Es scheint diefs von dem Zustand des Ferments abhängig zu sein, doch ist dieser Gegenstand noch unaufgeklärt. Die Nitrite, die sich hierbei bilden, gehen manchmal mit aufserordentlicher Geschwindigkeit in Nitrate über, oftmals ehe noch alles Ammoniak verschwunden ist; in andern Fällen bleiben sie dagegen unverändert, und wie es scheint ist dann die Einwirkung des Lichtes die Ursache davon. Das nitrificirende Ferment ist unter gewissen Bedingungen nur fähig Nitrite hervorzubringen. Die Gesammtmenge des vorhandenen Ammoniaks wird schliefslich nicht ganz in Salpetersäure verwandelt, im günstigsten Fall wurde einmal 96 Proc., gewöhnlich im

Concentration 2 bis 3 Prom. nicht übersteigen, weil
Wirkung des nitrificirenden Ferments vermindert oder g
hoben wird. Kleine Mengen der neutralen Salze der Alk
alkalischen Erden scheinen jedoch ohne Einfluſs zu
Gegenwart organischer Stoffe ist gleichfalls nothwendi
schiedensten Substanzen, wie Zucker, Glycerin, Alko
säure u. s. w., können den zu dieser Reaction no
Kohlenstoff liefern, ebenso gut wie die organischen V
produkte oder der Humus des Bodens. Die Nitrifi
zieht sich mit annähernd gleicher Intensität im Dun
schwach beleuchteten Orten, dagegen bringt lebha
tung, wie schon Warington (1) bemerkte, ei
Verlangsamung des Processes hervor. An der Stell
treten häufig auch Nitrite auf, namentlich bei
unter 20° und unter Verhältnissen, bei welchen wi
Mitteln die Einwirkung der Luft gehindert ist.

R. Warington (2) hat Seine (3) Untersu
Nitrification fortgesetzt. Das Endresultat Sein
Bestimmungen faſst Er in folgenden Sätzen zus
Lösung von Chlorammonium mit Pflanzennahrung
nicht nitrificirt, wenn Keime ausgeschlossen werd
mit Calciumphosphat und Kaliumsulfat, sowie
den Phosphaten und Sulfaten des Calciums, Kali
siums und mit Zuckerlösung versetzt, wird nicht
wenn Keime ausgesät werden. Eine Chlora
Kaliumtartrat enthaltend, kann auf Zusatz von
Sulfaten und ausgesäten Keimen nitrificirt we
die Nitrification langsam von Statten. Die Ni
nur rasch statt wenn eine salzbildende Basis, wie
zugegen ist; auch in Lösungen, welche frei vo
sind, kann dieselbe stattfinden. Einge Menge vo
stoff (in der Form von Tartrate) auf 10 Thl. S

(1) JB. f. 1878, 222 und das folgende Referat. —
35, 429; Pharm. J. Trans [3] 9, 985; Chem. News 39, 2
[3] 9, 1123. — (3) JB. f. 1878, 222.

ng von Bacterien
ı *Salpetersäure* in
Chloroform ver-
int im Gegentheil

beobachtete That-
ganoxydhydrat und
rd, *salpetrige Säure*
Die Nitritbildung ist
inschlufs des Filtrir-

hr bemerkenswerthe
von *Salpetersäure* in
asser mehrere Jahre

Nitrate gegen starke
emselben theilen sich
n. I. In solche, welche
äure lösen, um damit
geben (KNO_3, $2NO_3H$;
O_2, $3NO_3H$; $2RbNO_3$,
entwässerten Zustand
n Säure lösen und sich
mit geringerem Kry-
$+ 2H_2O$ oder $3H_2O$;
); $Zn(NO_3)_2 + 1^1/_2 H_2O$;
$_2O$; $Cu(NO_3)_2 + 3H_2O$
lche, welche in concen-
ich sind. Diese Gruppe
lnen Angaben der um-

ng von **Warington**, siehe
r darauf, siehe Chem. News
ngl. pol. J. **234**, 431. —
phys. [5] **18**, 320; Compt.

Mittel nur 93 Proc. davon erhalten. Eine Lösung von Kaliumnitrit bleibt unverändert, auch Zusatz von Tartraten, Phosphaten und Carbonaten des Calciums bringt keine Aenderung hervor. Die Umwandlung in Nitrat beginnt aber sofort, wenn eine kleine Menge einer Lösung hinzugefügt wird, in welcher schon früher eine Umwandlung der Nitrite in Nitrate stattgefunden hatte. Auch diese Umwandlung erfolgt anscheinend nur im Dunkeln.

Auch E. W. Davy (1) hat Beobachtungen über *Nitrification* angestellt. Er läfst es zunächst unentschieden, ob die Annahme von Müntz und Schlösing, Warington u. A. die Nitrification sei eine Folge des Lebensprocesses eines organisirten Fermentes, richtig ist oder nicht, sondern sucht hauptsächlich, mit Rücksicht auf die Entdeckung organischer Stoffe im Wasser, nur die Bedingungen festzustellen, unter denen die Nitrification in mit Urin oder Fäcalstoffen verunreinigtem Wasser begünstigt oder verlangsamt wird. Die Angabe von Warington (2), dafs die Nitrification nur im Dunkeln stattfindet, kann Er nicht bestätigen. Nach Seinen Versuchen läfst sich ein Unterschied in der Menge der gebildeten Nitrite nicht erkennen, mag das in gleicher Weise hergestellte zu nitrificirende Gemisch stets im Dunkeln gehalten oder dem Lichte ausgesetzt gewesen sein. Einen gröfseren Einflufs übt dagegen die An- oder Abwesenheit von Luft oder Sauerstoff aus. Nur bei Zutritt von Luft ist eine Nitrification möglich, bei Ausschlufs derselben findet dieselbe nicht statt. Namentlich aber ist es die Temperatur, von welcher die Schnelligkeit der Nitrification abhängig ist. Bei kaltem Wetter ist dieselbe sehr langsam, bei warmem schon rascher und bei Anwendung von künstlicher Wärme kann dieselbe aufserordentlich beschleunigt werden. Auf diese rasche Umwandlung des Ammoniaks in salpetrige und Salpetersäure durch Nitrification hat man namentlich auch bei der Bestimmung des Ammoniaks bei Wasseranalysen Bedacht zu nehmen.

(1) Chem. News 40, 271. — (2) JB. f. 1878, 222.

Nach O. Hehner (1) wird die Entwicklung von Bacterien und die dadurch veranlafste Umwandlung von *Salpetersäure* in Ammoniak nur durch relativ grofse Mengen Chloroform verhindert, eine kleine Menge Chloroform scheint im Gegentheil begünstigend zu wirken.

Grete (2) hat die von E. Reichardt beobachtete Thatsache, dafs wenn Luft mit Wasser, Manganoxydhydrat und Magnesiumcarbonat einige Zeit geschüttelt wird, *salpetrige Säure* nachweisbar sei, nicht bestätigt gefunden. Die Nitritbildung ist vielmehr auf Unreinheit der Materialien mit Einschlufs des Filtrirpapiers zurückzuführen.

H. W. Jones (3) weist auf eine sehr bemerkenswerthe Anhäufung des Stickstoffs in der Form von *Salpetersäure* in einem Seewasseraquarium hin, dessen Wasser mehrere Jahre hindurch nicht erneuert worden war.

A. Ditte (4) hat das Verhalten der *Nitrate gegen starke Salpetersäure* näher untersucht. Nach demselben theilen sich die verschiedenen Nitrate in 3 Gruppen ein. I. In solche, welche sich in einem grofsen Ueberschufs der Säure lösen, um damit bestimmt charakterisirte *saure Salze* zu geben ($KNO_3, 2NO_3H$; $NH_4NO_3, 2NO_3H$; NH_4NO_3, NO_3H; $TlNO_3, 3NO_3H$; $2RbNO_3, 5NO_3H$). II. In solche, welche sich im entwässerten Zustand mit Leichtigkeit in der heifsen rauchenden Säure lösen und sich beim Erkalten als neutrale Nitrate nur mit geringerem Krystallwassergehalt abscheiden [$Mg(NO_3)_2 + 2H_2O$ oder $3H_2O$; $Mn(NO_3)_2 + H_2O$ oder $2H_2O$ oder $2^1/_2 H_2O$; $Zn(NO_3)_2 + 1^1/_2 H_2O$; $Al_2(NO_3)_6 + 4H_2O$; $U_2O_2(NO_3)_2 + 3H_2O$; $Cu(NO_3)_2 + 3H_2O$ sowie wasserfrei $Cu(NO_3)_2$]. III. In solche, welche in concentrirter Salpetersäure nicht oder kaum löslich sind. Diese Gruppe umfafst die übrigen Nitrate. Von einzelnen Angaben der um-

(1) Chem. News 39, 26. Eine Entgegnung von Warington, siehe Chem. News 39, 41; eine Antwort von Hehner darauf, siehe Chem. News 39, 53. — (2) Ber. 1879, 674 (Corresp.); Dingl. pol. J. 234, 431. — (3) Chem. News 40, 282. — (4) Ann. chim. phys. [5] 18, 320; Compt. rend. 89, 576 u. 641.

fangreichen Abhandlung mögen hier folgende ihre Stelle finden. Das *saure Kaliumnitrat* (KNO_3, $2NO_3H$) wird durch Auflösen von geschmolzenem Kalisalpeter in Salpetersäuremonohydrat dargestellt. Es bildet eine Flüssigkeit, welche erst unter 0° in kleinen glänzenden bei — 3° schmelzenden Blättchen erhalten werden kann. Das *saure Ammoniumnitrat* NH_4NO_3, $2HNO_3$ in gleicher Weise zu erhalten, krystallisirt in verlängerten und in einander verwachsenen Prismen, welche bei + 18° schmelzen und bei 20° unter schwacher Gasentwicklung sich zu zersetzen beginnen. Mit geschmolzenem neutralem Ammoniumnitrat längere Zeit bei 18° erhalten, nimmt es noch mehr von diesem auf und geht in ein *einfach saures Salz* $NH_4NO_3 . HNO_3$ über. Dasselbe bildet viel feinere und weniger verwachsene Nadeln, es schmilzt schon bei + 9°. Das *saure Thalliumnitrat* und *Rubidiumnitrat* sind bis jetzt noch nicht in fester Form dargestellt; die durch Sättigen des Monohydrats der Salpetersäure mit Nitrat entstehenden Flüssigkeiten entsprechen den oben angegebenen Formeln. Von der zweiten Gruppe, der durch diese Behandlung Krystallwasser verlierenden Nitrate, ist folgendes anzugeben. Dampft man *Magnesiumnitrat* mit überschüssiger Salpetersäure ein, so erhält man ein syrupförmiges Liquidum, welches nach dem Abkühlen eine feste weiſse strahlig-krystallinische Masse bildet. Ihre Zusammensetzung ist $Mg(NO_3)_2 + 2H_2O$. Bei stärkerem Erhitzen des Magnesiumnitrats bis zum Beginn röthlicher Dämpfe und nachheriges Lösen in Salpetersäuremonohydrat in der Hitze bis zur Sättigung erhält man beim Abkühlen schöne durchsichtige Krystalle $Mg(NO_3)_2$, H_2O; das *Mangannitrat* verhält sich ähnlich, nur muſs man hier bei der Entfernung des Wassers noch gröſsere Vorsicht anwenden. Das krystallisirte *Zinknitrat* $Zn(NO_3)_2$, $6H_2O$ durch Erhitzen so lange entwässert, bis rothe Dämpfe erscheinen, und hierauf in Salpetersäuremonohydrat gelöst, giebt beim Erkalten schöne durchsichtige, sehr glänzende Krystalle $2Zn(NO_3)_2$, $3H_2O$. Das *Aluminiumnitrat* in ähnlicher Weise behandelt giebt kleine weiſse Nadeln, das *Eisennitrat* gelblich-weiſse Nadeln, das *Uranylnitrat* schöne gelbe Krystalle, das *Kupfernitrat* entweder blaue Krystalle oder ein

wasserfreies weifses, einen Stich ins Grüne zeigendes Krystallmehl von der schon in der obigen Zusammenstellung angegebenen Zusammensetzung.

J. W. Mallet (1) hat den *Jodstickstoff* untersucht. Eine Verbindung NJ_3 erhielt Er, als Er durch Eingiefsen einer alkoholischen Jodlösung in Wasser fein vertheiltes Jod, nach mehrmaligem Auswaschen durch Decantiren, mit der stärksten Ammoniaklösung bei oder unter 0° zusammenbrachte, die Flüssigkeit von dem sich leicht absetzenden Pulver abgofs und zwei bis drei Mal durch frisches Ammoniak ersetzte. Das schwarze Pulver wurde dann in eine verschliefsbare Flasche gebracht und wiederholt durch Schütteln zuerst mit 95 Proc., dann mit absolutem Alkohol, schliefslich mit Aether gewaschen. Das durch einen kalten Luftstrom getrocknete Product explodirte mit der gröfsten Heftigkeit, selbst unter Wasser. Ein anderes Präparat, in ähnlicher Weise nur mit schwächerem Ammoniak und ohne Abkühlung dargestellt, hatte die Zusammensetzung N_2J_5H; ein drittes Product nicht gleich mit Alkohol, sondern nur mit Wasser gewaschen und mehrere Tage unter Wasser bei gewöhnlicher Temperatur aufbewahrt, dann in angegebener Weise mit Alkohol und Aether gewaschen und getrocknet, ergab sich als NHJ_2 zusammengesetzt. Er ist der Meinung, dafs man wegen der leichten Explodirbarkeit dieser Verbindungen den Stickstoff darin als 5 werthig und doppelt gebunden anzunehmen und die erwähnten Verbindungen durch folgende Formeln :

I. $J_3N{=}NJ_3$; II. $J_3N{=}NHJ_2$; III. $J_3N{=}NH_2J$ oder $J_2HN{=}NHJ_2$

auszudrücken habe.

G. Whewell (2) bestätigt Seine früheren (3) Beobachtungen über Bildung von *Phosphorkrystallen* durch Schmelzen des Phosphors im zugeschmolzenen Rohr und Erkaltenlassen desselben, nachdem man dem geschmolzenen Phosphor durch Verbreiten an den Wänden eine gröfsere Oberfläche gegeben hat. Die

(1) Chem. News 39, 257. — (2) Chem. News 39, 144. — (3) JB. f. 1874, 223.

Krystalle bestehen nach C. H. Burghardt aus Combinationen des Octaëders mit dem Rhombendodekaëder.

W. Müller-Erzbach (1) weist mit Bezugnahme auf eine Abhandlung von Joubert (2) darauf hin, daſs Er (3) schon 1870 als Endergebniſs Seiner Versuche angegeben habe, daſs in dem verbrennenden *Phosphordampf* die alleinige Ursache des Leuchtens zu suchen sei.

H. R. Procter (4) berichtet über ein *explosives Product*, welches sich in einer Lösung des *Phosphors in Schwefelkohlenstoff* vielleicht unter dem Einfluſs von Feuchtigkeit gebildet hatte.

A. R. Leeds (5) hat gefunden, daſs feuchter Phosphor in einer Kohlensäureatmosphäre *Phosphorwasserstoff* bildet. Anfänglich glaubte Er, daſs hierbei gleichzeitig eine Reduction der Kohlensäure zu Kohlenoxyd eintrete, spätere Versuche (6) zeigten Ihm jedoch, daſs dieses nicht der Fall ist.

Nach J. Riban (7) wird *Phosphorwasserstoff von einer Lösung des Kupferchlorürs in Salzsäure* lebhaft absorbirt. Es bildet sich nach einiger Zeit zuerst eine farblose Krystallmasse, welche durch Aufnahme von mehr Phosphorwasserstoff wieder flüssig wird. Die Krystalle, welche sehr zersetzlich sind und sich nur in der Mutterlauge gut erhalten, haben die Zusammensetzung $Cu_2Cl_2 . 2 PH_3$. In der Hitze entweicht ein Gemenge von Phosphorwasserstoff und Salzsäuregas und es hinterbleibt Kupferphosphür. Kaltes Wasser zersetzt die Verbindung in ähnlicher Weise. Es entweicht nicht entzündlicher Phosphorwasserstoff und es scheidet sich schwarzes *Kupferphosphür* Cu_6P_2 ab. Die durch weitere Aufnahme von Phosphorwasserstoff wieder verflüssigte Verbindung besitzt wahrscheinlich die Formel $Cu_2Cl_2 . 4 PH_3$. Einem indifferenten Gasstrom unterworfen, verliert dieselbe Phosphorwasserstoff und geht zuerst in die krystallisirte Verbindung über, welche bei noch längerem Hindurchleiten des

(1) Ber. 1879, 2130. — (2) JB. f. 1874, 147. — (3) JB. f. 1870, 279. — (4) Chem. News **39**, 245. — (5) Ber. 1879, 1834. — (6) Ber. 1879, 2131. — (7) Compt. rend. **88**, 581; Bull. soc. chim. [2] **31**, 385.

Gasstroms sich gleichfalls dissociirt und reines Kupferchlorür zurückläfst. Die Absorption des Phosphorwasserstoffs durch Kupferchlorür bietet ein einfaches Mittel sowohl zur Darstellung von reinem Phosphorwasserstoff als auch zur Bestimmung desselben in Gasgemengen.

J. Ogier (1) hat durch Compression gleicher Volumina PH_3 und HCl auf 20 atm bei einer Temperatur von 14° das *Chlorhydrat des Phosphorwasserstoffs* PH_4Cl in kleinen sehr glänzenden Krystallen erhalten. Bei einem geringeren Druck als zur Bildung der Verbindung nöthig ist, kann auch durch Kälte die Vereinigung herbeigeführt werden. Unter gewöhnlichem Druck genügt eine Abkühlung auf — 30 bis — 35° um die Krystallbildung wahrzunehmen.

M. Boymond (2) empfiehlt zur Darstellung von reinem *Natriumhypophosphit* zu der Lösung von 25 g des käuflichen Salzes etwa 1 g Baryumhypophosphit zuzusetzen, die auf 50 ccm verdünnte Lösung mit 200 ccm absoluten Alkohols zu versetzen und schliefslich die klar filtrirte Lösung durch Zusatz von genügend Natriumsulfat von etwa noch gelöstem Baryumsalz zu befreien. Aus dem Filtrat scheidet man nach Zusatz von noch weiteren 500 ccm absoluten Alkohols das reine Salz durch Aether in kleinen Nadeln aus.

Nach R. Rother (3) entsteht durch Einwirkung von schwefliger Säure auf *unterphosphorige Säure* unter Abscheidung von Schwefel *phosphorige Säure*. In verdünnteren Lösungen scheidet sich der Schwefel nicht sogleich ab, sondern es bildet sich vorübergehend eine gelbe Färbung, verursacht wahrscheinlich durch die Bildung von hydroschwefliger Säure H_2SO_2. Nach 6 bis 8 Stunden ist die Zersetzung vollendet. Nach Filtration des Schwefels besitzt die Lösung einen schwach sauren Geschmack und giebt auf Zusatz von Ammoniak und Chlorcalcium einen weifsen krystallinischen Niederschlag von *Calciumphosphit* $CaHPO_3$.

(1) Bull. soc. chim. [2] 32, 483. — (2) Pharm. J. Trans. [3] 10, 408. — (3) Pharm. J. Trans. [3] 10, 286.

In einer Röhre erhitzt, entwickelt dasselbe nichtentzündlichen Phosphorwasserstoff, begleitet von schwachen Detonationen. Ist eine gewisse Temperatur erreicht, so wird es plötzlich glühend und hinterläfst dann einen Rückstand von Calciumphosphat.

K. Haushofer (1) und W. Fresenius (2) haben Ihre krystallographischen Bestimmungen einiger *unterphosphorsauren Salze* (3) ausführlicher mitgetheilt.

W. F. Horn (4) empfiehlt zur Darstellung der *Phosphorsäure* aus Phosphor und Salpetersäure dem ersteren eine kleine Menge Jod zuzusetzen, wodurch die Reaction wesentlich beschleunigt werde (5).

F. Sestini (6) hat das *neutrale Ammoniumphosphat* durch Verdunsten einer Lösung von gewöhnlichem phosphors. Ammoniak in einer Ammoniakatmosphäre neben Aetzkalk dargestellt. Seine Analysen entsprechen der Formel $PO_4(NH_4)_3 + 5H_2O$.

G. Ramme (7) hat das *Phosphorpentasulfid* in schön ausgebildeten zu Büscheln vereinigten blafsgelben Krystallen erhalten, als Er Phosphor und Schwefel in Schwefelkohlenstoff gelöst in verschlossenen Röhren auf 210° erhitzte. In ähnlicher Weise das Phosphortrisulfid darzustellen, gelang nicht. Es bildete sich immer, auch wenn mehrere Atome Phosphor auf 1 Atom Schwefel zur Einwirkung gelangten, das schon von Seiler (8) dargestellte *Phosphordisulfid* PS_2 oder nach dem Ergebnifs der Dampfdichtebestimmung Triphosphorhexasulfid P_3S_6 in grofsen langen durchsichtigen hellgelben Krystallen vom Schmelzpunkt 296—298°. Dasselbe bildete sich auch, als Er das Trisulfid nach den Angaben von Kekulé (9) durch Erhitzen von rothem Phosphor mit Schwefel herzustellen suchte. Beim Erhitzen mit Wasser im zugeschmolzenen Rohr auf 150° wird es unter Bildung von Schwefelwasserstoff, phosphoriger Säure und Phosphorsäure und einem orangegelben in Schwefelkohlenstoff ganz unlöslichen

(1) Zeitschr. Kryst. 3, 605. — (2) Ebendas. 3, 608. — (3) JB. f. 1878, 224. — (4) Pharm. J. Trans. [3] 10, 468. — (5) Vgl. JB. f. 1876, 198. — (6) Gazz. chim. ital. 9, 298; Ber. 1879, 1927 (Corresp.). — (7) Ber. 1879, 940 u. 1350. — (8) Dissertation. Göttingen 1876. — (9) JB. f. 1854, 435.

bei 310° noch nicht schmelzenden Körper zersetzt. Auch die flüssigen Phosphorsulfide müssen nach Seinen Beobachtungen als Mischungen aufgefafst werden. Bei der Destillation mit Wasser geht Phosphor über, während im Rückstand eine dicke gelbe schwammige Masse bleibt, welche gröfstentheils aus Schwefel besteht. Das schon von Lemoine (1) erhaltene Sesquisulfid P_4S_3 konnte Er durch Erhitzen äquivalenter Mengen Schwefel und rothem Phosphor in einer Röhre auf 260° als durchscheinende Masse erhalten, welche aus Schwefelkohlenstoff in derben Säulen mit aufgesetzten Pyramiden krystallirte. Ihr Schmelzpunkt liegt, aber nicht bei 142°, sondern bei 166°. Auch durch Erhitzen des Triphosphorhexasulfids mit gewöhnlichem Phosphor in einer zugeschmolzenen Röhre auf 320° bildet sich die Verbindung P_4S_3.

Nach C. Binz und H. Schulz (2) beruht die chemische Ursache der Giftigkeit des *Arseniks* nicht wie Liebig glaubte in der Fähigkeit der arsenigen Säure mit dem Eiweifs feste Verbindungen einzugehen — ein solches Arsenalbuminat existirt bekanntlich nicht —, sondern darin, dafs die arsenige Säure leicht in Arsensäure und diese noch leichter wieder in erstere übergehen kann, wie Sie durch Versuche mit Eiweifs, Gehirn, dem Gewebe der Bauchspeicheldrüse, der Leber und dem unzersetzten Protoplasma von Pflanzentheilen nachgewiesen haben. Diese Umwandlung der beiden Säuren in einander veranlafst nun innerhalb der sie vollziehenden Eiweifsmoleküle ein so heftiges Hin- und Herschwingen der Sauerstoffatome, dafs völlige Zerstörung der Gewebe herbeigeführt wird. Zwischen Arsen und *Stickstoff* besteht in dieser Beziehung eine vollkommene Parallele. Stickoxyd wirkt äufserst giftig; es wird durch Aufnahme von Sauerstoff in die heftig oxydirende Untersalpetersäure übergeführt, welche die Gewebe zerstört, während sie sich zum Theil wieder in Stickoxyd zurückverwandeln kann. Die zwischen Stickstoff- und Arsenoxyden bestehenden Unterschiede sind nur graduell. Die ersteren ätzen schon die Einfuhrstellen des Or-

(1) JB. f. 1864, 182. — (2) Ber. 1879, 2199.

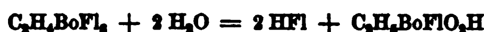
ganismus an, die letzteren entfalten erst innerhalb des Organismus ihre verderbliche Wirksamkeit. Dafs solche Sauerstoffatome giftige Eigenschaften besitzen, geht aus den bekannten lebensgefährlichen Wirkungen des Ozons hervor, ferner wurde diefs von den chlorsauren Salzen erwiesen. Eine merkwürdige Uebereinstimmung in ihrem giftigen und chemischen Verhalten zeigt sich überhaupt für die übrigen Glieder der Stickstoffgruppe. Vom *Antimon*, *Wismuth* und *Vanadin* ist das leichte Uebergehen ihrer Oxydationstufen in einander festgestellt. Der Phosphor wird, wie aufserhalb, so auch innerhalb des Organismus ozonerzeugend wirken, wodurch, wie bei Aufnahme von Arsenik, heftiger Zerfall des Eiweifsmoleküls stattfindet, der sich in der bedeutenden Vermehrung des Harnstoffs, Verschwinden des Glycogens, Entarten wichtiger Zellgruppen u. s. w. äufsert.

P. Friedländer (1) hat die Krystallform des *Arsenjodürs* bestimmt. Es bildet rothe durchscheinend bis durchsichtige sechsseitige dick tafelförmige Combinationen eines Rhomboëders mit der Basis, nach letzterer vollkommen spaltbar. Axenverhältnifs a : c = 1 : 2,998. Beobachtete Flächen (0001) 0R, (01$\bar{1}$2) — $^1/_2$R, seltener und stets mattflächig (10$\bar{1}$2) + $^1/_2$R.

Fr. Landolph (2) beschreibt zwei neue *Fluorwasserstoffborsäuren*. Die eine entsteht in geringer Menge bei der Einwirkung von Fluorbor auf flüssiges Amylen. Bei der Destillation der zunächst entstehenden schweren syrupartigen Flüssigkeit geht unter Auftreten dicker weifser Nebel eine klare gelbe bei 160° siedende Flüssigkeit über, welche sich auch bei einer zweiten Destillation nicht merklich verändert, aber in Berührung mit Wasser sich sogleich unter Abscheidung von Borsäure und unter wahrscheinlicher Bildung von Borfluorwasserstoffsäure zersetzt. Ihre Zusammensetzung ist $Bo_2Fl_8O_7H_7$. Eine zweite Verbindung bildet sich als Nebenproduct bei der Einwirkung des Fluorbors in der Hitze auf Anethol. Sie stellt eine schwere wasserhelle Flüssigkeit dar, welche an der Luft stark raucht, bei 130°

(1) Zeitschr. Kryst. 3, 214. — (2) Ber. 1879, 1583

siedet und sich gegen Wasser wie obige Verbindung verhält. Ihre Zusammensetzung ist : $Bo_2Fl_2O_2H_2$. Bezüglich einer von Ihm *Fluorborsäureäthylen* genannten Verbindung, welche durch Einwirkung von Fluorborgas auf Aethylen im Sonnenlichte bei 25 bis 30° als klare leicht bewegliche an der Luft rauchende bei 124 bis 125° siedende Flüssigkeit von 1,0478 spec. Gewicht bei 23° entstehen und die Zusammensetzung $C_2H_5 . BoO_2 . Fl$ besitzen soll, macht C. Councler (1) die Bemerkung, daſs aus Fluorbor und Aethylen allein ein sauerstoffhaltiger Körper nicht entstehen kann, sondern daſs hierzu die Gegenwart von Feuchtigkeit nothwendig ist, welche das zuerst gebildete *Fluorboräthylen* (2) entsprechend der Gleichung :


$$C_2H_4BoFl_2 + 2\,H_2O = 2\,HFl + C_2H_5BoFlO_2H$$

in Fluorborsäureäthylen verwandele. Die Formel des Fluorborsäureäthylens $Bo\begin{cases}Fl\\OH\\OC_2H_5\end{cases}$ unterscheidet sich darnach von der Landolph'schen, welche überdieſs der Valenz der Elemente nicht Rechnung trägt, durch einen Mehrgehalt von 1 Atom Wasserstoff, der leicht bei der Analyse übersehen werden konnte. Auch die von Landolph beobachtete Thatsache, daſs die Verbindung mit Wasser in Borsäure und Fluoräthyl zerfällt, findet durch die angegebene Formel ihre ungezwungene Erklärung.

J. Mactear (3) will nach einem nicht näher angegebenen Verfahren den *Kohlenstoff krystallisirt als Diamant* erhalten haben.

Berthelot (4) hat eine aus Holzmark stammende *Kohle* näher untersucht. Bei 100° getrocknet enthielt dieselbe :

Kohlenstoff	73,6
Wasserstoff	2,2
Sauerstoff	21,8
Asche	3,5.

(1) Ber. 1879, 1967. — (2) JB. f. 1877, 334. — (3) Chem. News 40, 306. — (4) Ann. chim. phys. [5] 17, 139.

Bemerkenswerth ist namentlich der grofse Sauerstoffgehalt, wodurch sich diese Kohle den Humussubstanzen an die Seite stellt.

A. Wagner (1) hat das Auftreten von *Kohlenoxyd* in Folge der *Reduction von Kohlensäure durch Zinnoxydul* in der Glühhitze beobachtet. Bei einer 4 Zoll langen Schicht von Zinnoxydul, das in einer Verbrennungsröhre zum Glühen erhitzt wurde, wurde beim Hindurchleiten von Kohlensäure binnen 20 Minuten 100 ccm Kohlenoxyd erhalten. Noch rascher ging die Bildung des Kohlenoxyds vor sich, als ein Gemenge von Zinnoxydul und kohlens. Natron, oder eine Mischung von Zinnchlorür und überschüssigem kohlens. Natron, das vorher zum Glühen erhitzt war, angewendet wurde. Auch durch Glühen eines Gemenges von Eisenchlorür und kohlens. Natron im trockenen Kohlensäurestrom konnte Kohlenoxyd nachgewiesen werden.

A. R. Leeds (2) theilt mit, dafs *Kohlenoxyd* durch die über feuchtem Phosphor befindliche Luft (Ozon! vgl. dagegen I. Remsen und S. Southworth, JB. f. 1876, 214) zu Kohlensäure schon bei gewöhnlicher Temperatur oxydirt werde.

Nach J. Coquillion (3) wirken *Wasserdampf und Kohlenoxyd* bei Gegenwart von glühendem Platindraht theilweise in der Art auf einander ein, dafs Wasserstoff und Kohlensäure entsteht.

J. L. Smith (4) hat bei der Extraction von gepulvertem Gufseisen mit Aether oder Ligroïn prismatische Krystalle erhalten, welche aus einer *schwefelhaltenden Kohlenwasserstoffverbindung* bestehen. Er vermuthet, dafs der in dem Gufseisen vorkommende Schwefel mit dem Lösungsmittel eine Verbindung eingegangen habe.

Berthelot (5) bemerkt dazu, dafs diese Krystalle identisch seien, mit denen, welche man erhält, wenn man Schwefelblumen oder Schwefelverbindungen des Eisens mit den erwähnten Lösungsmitteln behandelt.

(1) Zeitschr. anal. Chem. 18, 559. — (2) Ber. 1879, 1836. — (3) Compt. rend. 88, 1264. — (4) Compt. rend. 89, 888. — (5) Compt. rend. 89, 890.

J. Ogier (1) hat durch Einwirkung der elektrischen Ueberströmung auf *Siliciumwasserstoff* eine wasserstoffärmere Verbindung des Siliciums n(Si_2H_3) als gelben Beschlag erhalten. Es zeigt folgende Eigenschaften : Mäßig an der Luft erhitzt verbrennt es unter Funkensprühen; durch Schlag oder Stoſs mit einem harten Körper findet plötzliche Verbrennung statt. Es entflammt sich in der Kälte in Chlorgas; vorsichtig in einer Atmosphäre von Wasserstoff oder Stickstoff erhitzt, wird selbstentzündlicher Siliciumwasserstoff gebildet; ein stärkeres Erhitzen veranlaſst die Abscheidung des Siliciums unter Entwicklung von Wasserstoff. Versuche, diese Verbindung auch durch Erhitzen des Siliciumwasserstoffs zu erhalten, ergaben, daſs das SiH_4 erst über 400° sich zu zersetzen beginnt, dann aber auch gleich vollständig in Wasserstoff und Silicium zerfällt. Auch der *Arsenwasserstoff*, der elektrischen Ueberströmung ausgesetzt, geht in ein wasserstoffärmeres Hydrür As_2H entsprechend dem festen Phosphorwasserstoff P_2H über.

P. Schützenberger (2) hat das von St. Claire-Deville und Wöhler (3) zuerst dargestellte *Stickstoffsilicium* näher untersucht. Es bildet sich entweder direct beim Erhitzen von Silicium im Stickstoff oder durch Einwirkung von Ammoniak auf Siliciumchlorid in der Rothglühhitze. Auf ersterem Wege erhielt Er ein Product, das neben unzersetztem Silicium aus einer weiſsen in concentrirter Fluſssäure ohne Gasentwicklung löslichen Substanz und einem grünen von Fluſssäure und kaustischen Alkalien nicht angegriffen werdenden, auch in der Hitze unoxydirbarem Pulver besteht. Die Zusammensetzung des letzteren entspricht der Formel n(SiN). Das weiſse Stickstoffsilicium konnte nicht rein erhalten werden, es besitzt aber wahrscheinlich die Formel Si_3N_4, da auch der grüne Siliciumstickstoff beim Erhitzen im Chlorstrom in diese weiſse Verbindung übergeht. Nach der zweiten Methode, Einleiten von trockenem Ammoniak

(1) Compt. rend. **89**, 1068. — (2) Compt. rend. **89**, 644. — (3) JB. f. 1857, 171.

in Siliciumchlorid bis zur Sättigung, wird ein weifses Pulver, das sich unter Bildung von Kieselsäurehydrat in kaltem Wasser löst und nach der Formel $Si_6N_{10}Cl_8H$ zusammengesetzt ist, erhalten. Wird dasselbe im Ammoniakstrom zur Rothgluth sehr lange erhitzt, so verliert es alles Chlor und geht in ein weifses, von Wasser nicht mehr zersetzt werdendes, auch in Alkalien schwer lösliches Pulver von der Zusammensetzung Si_2N_3H über.

Metalle.

O. Emmerling (1) hat durch Erhitzen einiger *Metalle mit Phosphor* unter erhöhtem Druck in zugeschmolzenen Glasröhren, welche mit Magnesia in eiserne Röhren eingebettet waren, phosphorreichere Verbindungen derselben darzustellen gesucht. Mit *Kupfer* erhielt Er eine spröde, zerreibliche mattsilberglänzende Masse von der Zusammensetzung CuP und dem spec. Gewicht 5,14. Sie verliert beim Erhitzen im Röhrchen einen Theil ihres Phosphors und scheint identisch mit der von Rose (2) durch Erhitzen des secundären Kupferphosphats im Wasserstoffstrom erhaltenen Verbindung zu sein. *Phosphormagnesium* ebenso dargestellt bildet eine bleigraue ungeschmolzene Masse, welche aufserordentlich unbeständig ist, an der Luft sogleich sich zu Magnesiumphosphat oxydirt und mit Feuchtigkeit Phosphorwasserstoff entwickelt. Ihre Zusammensetzung konnte defshalb auch nicht festgestellt werden. Eine Verbindung mit *Aluminium* konnte Er entgegen einer Angabe von Wöhler (3) nicht erhalten. Auch Phosphor und *Quecksilber* verbanden sich nicht. *Phosphorsilber* AgP bildet eine schwarze sehr spröde Masse. *Phosphorcadmium* Cd_2P entsteht erst nach längerem Erhitzen von feinem Cadmiumdraht mit Phosphor als eine zusammengesinterte graue,

(1) Ber. 1879, 152. — (2) Pogg. Ann. 24, 331. — (3) Pogg. Ann. 11, 160.

stellenweise silberweiße Masse. *Phosphorzink*. Von den verschiedenen schon beschriebenen Zinkphosphüren (1) konnte nur die schon von Schrötter (2) und Vigier (3) erhaltene Verbindung Zn_3P_2 als geschmolzene krystallinische Masse erhalten werden. Eine Verbindung von Phosphor und *Eisen* bildet sich auf diese Weise nicht, die Oberfläche des Eisens hatte nur Spuren vom Phosphor aufgenommen. Mit *Zinn* konnten zwei Verbindungen erhalten werden, die eine schon von Schrötter dargestellte besaß die Zusammensetzung SnP, die andere, bei überschüssigem Phosphor sich bildend, war eine schwarze sehr glänzende, nach einer Richtung in dünne Lamellen spaltbare Verbindung SnP_2.

H. Debray (4) macht auf eine auffallende Erscheinung, welche Gay-Lussac und Thénard bei der *Darstellung der Alkalimetalle durch Reduction der Alkalihydrate mittelst Eisen* bei sehr hoher Temperatur beobachtet hatten, nämlich daß an den heißesten Stellen der eisernen Röhre dieselbe oxydfrei geblieben sei, während der Sauerstoff von den relativ weniger heißen Theilen der Röhre aufgenommen worden sei, aufmerksam. Da die Reduction der Alkalihydrate durch Eisen erst bei den höchsten Temperaturen beginnt, das gebildete Oxyd des Eisens für sich allein keine Dissociation erleidet, so erscheint die Beobachtung von Gay-Lussac und Thénard ziemlich sonderbar. Es erklärt sich jedoch dieselbe leicht, wenn man berücksichtigt, daß innerhalb der Röhre noch Wasserstoff und der diesem gleich wirkende Dampf des Alkalimetalls neben einer relativ großen Menge unveränderten Eisens zugegen ist. Unter diesen Umständen wird nämlich, wenn das Eisen verschiedene Temperaturen besitzt, der Sauerstoff von den heißesten Stellen entfernt, um sich mit den kälter gebliebenen Theilen des Eisens zu verbinden. Er zeigt die Richtigkeit dieser aus Versuchen von St. Claire-Deville (5) sich ergebenden Annahme durch

(1) Renault, ZnP, Zn_2P_4, ZnP_4; JB. f. 1866, 220; Hvoslef, ZnP_2; JB. f. 1856, 284. — (2) JB. f. 1849, 249. — (3) JB. f. 1861, 116 u. f. 1876, 258. — (4) Compt. rend. 88, 1340. — (5) JB. f. 1870, 335.

ein einfaches Experiment. Wird in einer Porcellanröhre eine kleine Menge Magneteisen, welche von einer grofsen Menge reducirten Eisens umgeben ist, stark erhitzt, so wird zuerst aus dem reducirten Eisen, das stets etwas Wasserstoff zurückhält, dieser entwickelt, derselbe reducirt das stark erhitzte Eisenoxyduloxyd, während das gebildete Wasser mit den weniger stark erhitzten Theilen des metallischen Eisens sich im entgegengesetzten Sinne umsetzt, so dafs scheinbar der Sauerstoff des stark erhitzten Oxyds auf das weniger stark erhitzte Eisen übertragen scheint. Genau dieselben Verhältnisse finden aber auch im Innern der eisernen Röhre bei der Darstellung der Alkalimetalle statt.

E. Schering (1) macht einige Mittheilungen über *bleihaltiges Jodkalium.* Aus concentrirten Jodkaliumlösungen läfst sich der Bleigehalt durch Einleiten von Schwefelwasserstoff nicht vollständig entfernen, nur aus einer stark verdünnten Lösung ist diefs möglich. Die Form der bleihaltenden Jodkaliumkrystalle zeigt gegenüber den bleifreien einige Abweichungen. Während sowohl die porcellanartigen weifsen wie die durchsichtigen Jodkaliumkrystalle gewöhnlich unsymmetrische und dadurch prismatisch erscheinende Würfel darstellen, treten bei den bleihaltigen Krystallen auch noch Octaëder- und Granatoëderflächen oft in vorherrschender Weise auf.

A. Guyard (2) theilt einige Reactionen mit, welche zeigen sollen, dafs die Lösung des Jods in Jodkalium ein wirkliches *Dijodür des Kaliums* KJ_2 enthält. Wird eine solche Lösung mit salpetersaurem oder essigsaurem Blei gefällt, so bildet sich augenblicklich ein fast schwarz gefärbter Niederschlag PbJ_4, welcher kein freies Jod enthält und eine ziemlich hohe Temperatur verträgt, ohne Spuren von Jod abzugeben. Löst man weniger als 3 Thl. Jod in 4 Thl. Jodkalium auf, so erhält man auf Zusatz eines Bleisalzes auch wieder alles Jod zunächst als diesen schwarzen Niederschlag gefällt, und auf Zusatz von mehr Bleisalz erhält man dann den gelben Niederschlag von Bleijodid.

(1) Ber. 1879, 156. — (2) Bull. soc. chim. [2] 31, 297.

Enthielte die jodhaltende Jodkaliumlösung das Jod einfach gelöst, so sollte, schliefst Er, zuerst gelbes Bleijodid ausfallen, während das freie Jod von dem überschüssigen Jodkalium in Lösung gehalten wird. Auch das Verhalten gegenüber den Quecksilbersalzen läfst den Körper als chemische Verbindung erkennen. Mit Quecksilberoxydulnitrat entsteht augenblicklich das rothe Jodid, mit Quecksilberchlorid ein dunkler Niederschlag aus HgJ_2 und freiem Jod bestehend. Mit Zinnchlorür entsteht das beständige Tetrajodid; mit Silbernitrat dagegen ein Niederschlag von Silberjodid und freiem Jod. Für das Nichtvorhandensein von freiem Jod spricht auch das Verhalten gegen Aethyl- und Methylalkohol. Während bekanntlich nur der Aethylalkohol mit freiem Jod *Jodoform* liefert, ist diefs bei Anwendung von jodhaltigem Jodkalium gerade umgekehrt. Nur der Methylalkohol giebt in diesem Falle einen reichlichen Niederschlag von Jodoform, während der Aethylalkohol nur Spuren davon giebt.

H. Müller und C. Pauly (1) empfehlen zur Darstellung von *Kaliumnitrit* die Methode von Persoz (2), Reduction von Salpeter durch feinvertheiltes Kupfer in der Hitze. Es ist nicht nöthig, das zu diesem Zwecke dienende Kupfer durch Destillation von Kupferacetat darzustellen, sondern es genügt schon das schwammige Kupferpulver, wie man es durch Reduction von Kupfervitriol mittelst Zinkstaub leicht erhalten kann. Man trägt das Kupfer-Salpetergemisch am besten in kleinen Portionen in einen schwach roth glühenden eisernen Tiegel ein, wartet die unter Aufschäumen eintretende Reaction ab, ehe man eine neue Portion zusetzt, und fährt so fort, bis der Tiegel etwa halb gefüllt ist. Man nimmt dann die breiige schwarze Masse mit dem Spatel heraus, laugt sie mit Wasser aus, neutralisirt mit Salpetersäure und dampft zur Krystallisation ab.

A. P. Smith (3) hat die Ursache der blauen Flamme, welche beim Hineinbringen von *Kochsalz* in eine sehr heifse Flamme

(1) Arch. Pharm. [3] 14, 245. — (2) JB. f. 1864, 181. — (3) Chem. News 39, 141.

(Knallgas, elektrisches Licht) entsteht, zu erforschen gesucht. Er findet, dafs auch andere Chloride, wie $BaCl_2$, $SrCl_2$, KCl, NH_4Cl, HgCl und HCl diese blaue Flammenfärbung erzeugen. Er hat das Spectrum derselben untersucht und glaubt, dafs Chlorwasserstoff die Ursache dieser Färbung ist. Die Gegenwart von Chlor ist wenigstens zur Hervorbringung dieser Färbung nothwendig, andererseits giebt das reine Chlor ein ganz anderes Spectrum.

E. Marchand (1) macht in Bezug auf eine Mittheilung von Dieulafait (2) über die Verbreitung des *Lithiums* in der Natur besonders im Meerwasser darauf aufmerksam, dafs Er schon im Jahre 1850 auf dieses Vorkommen von Lithiumsalzen in den tellurischen Wässern hingewiesen habe.

S. E. Simon (3) hat krystallisirte Verbindungen des Chlorlithiums und Chlormagnesiums mit Alkoholen dargestellt, welche den Krystallwasserverbindungen dieser Salze entsprechen. Das *Chlorlithiumalkoholat* $LiCl + 4 C_2H_6O$ bildet sich beim Abkühlen der in der Siedehitze gesättigten Lösung des wasserfreien Chlorlithiums in absolutem Alkohol, in farblosen durchsichtigen prismatischen fettglänzenden Krystallaggregaten, welche auf Wasser geworfen unter heftig rotirender Bewegung sich lösen. *Chlorlithiummethylat* $LiCl + 3 CH_4O$ bildet erst beim Abkühlen auf — 15° Krystalle, welche aufserordentlich zerfliefslich und leicht schmelzbar sind. Das *Chlormagnesiumalkoholat* $MgCl_2 + 6 C_2H_6O$ bildet fettglänzende Krystallaggregate, das *Chlormagnesiummethylat* $MgCl_2 + 6 CH_4O$ eine in Blättern krystallisirende fettglänzende weiche und sehr zerfliefsliche Masse.

J. Donath (4) weist nach, dafs das von Crookes (5) aus Baryumamalgam durch Erhitzen dargestellte und als silberweifses Metall beschriebene *Baryum* nicht das reine Metall, sondern ein baryumreiches Amalgam ist, in dessen verschiedenen Proben 62—77 Proc. Quecksilber enthalten waren. Er fügt noch hinzu,

(1) Compt. rend. 88, 1084. — (2) Compt. rend. 88, 656. — (3) J. pr. Chem. [2] 20, 371. — (4) Ber. 1879, 745; Phil. Mag. [5] 8, 84. — (5) JB. f. 1862, 126.

dafs selbst im weifsglühenden Porcellanrohr kein reineres Präparat erhalten wird. Die Farbe des reinen Baryummetalls ist, wie es Bunsen und Matthiessen (1) für das aus dem geschmolzenen Chlorid elektrolytisch dargestellte Metall angeben, die gelbe, während alle Angaben (2) von silberweifser Farbe zuverlässig nur für das Amalgam zutreffen. Aus diesem Grunde ist auch wahrscheinlich durch die Methode von Kern (3) (Erhitzen von Baryumoxyd mit Natrium und Ausziehen mit Quecksilber) kein reines Metall zu erhalten.

J. Konigel-Weisberg (4) hat die *Einwirkung des Chlors auf Baryt- und Strontianhydrat* näher untersucht und folgendes gefunden. Entwässertes Barythydrat $Ba(OH)_2$ wird von Chlorgas nicht angegriffen. Die Chloraufnahme wird von einem vorhandenen Wasserüberschufs bedingt, je mehr Wasser vorhanden um so mehr Chlor wird aufgenommen. $Ba(OH)_2 + H_2O$ nimmt 3,5 Proc. Chlor, $Ba(OH)_2$ + etwa $3^3/_4 H_2O$ 27,6 Proc. Chlor auf. Die Chloraufnahme erfolgt schliefslich so lange, bis alles oder fast alles Baryumoxyd mit Chlor gesättigt ist, wenn man auf 1 BaO oder SrO 2 Cl rechnet. Durch die Einwirkung des Chlors auf Barythydrat erfolgt anfangs die Bildung eines unterchlorigsauren Salzes neben Chlormetall, das erstere zerfällt aber sogleich in chlorsaures Salz und Chlormetall, so dafs im erhaltenen Product verhältnifsmäfsig wenig unterchlorige Säure aufzufinden ist. Die Einwirkung auf das Strontianhydrat ist genau dieselbe.

S. Sugiura und C. F. Cross (5) hatten nachgewiesen, dafs beim Darüberleiten von Joddämpfen in einem Luftstrom über erhitztes Baryum oder Calciumoxyd basische Perjodate gebildet werden. Es ist ferner eine bekannte Thatsache, dafs *Baryumperjodat* bei höherer Temperatur nach folgender Gleichung zerfällt:



$$5\,Ba(JO_3)_2 = Ba_5J_2O_{12} + 4\,J_2 + 9\,O_2.$$

(1) JB. f. 1855, 323. — (2) Vgl. Bunsen, JB. f. 1854, 321. — (3) JB. f. 1875, 198. — (4) Ber. 1879, 346 u. 511. — (5) JB. f. 1878, 290.

Sie (1) haben nun bei neuerdings angestellten Versuchen gefunden, dafs auch *Jodbaryum* in einem Luftstrom so lange erhitzt, bis kein Jod mehr entweicht, einen Rückstand von demselben basischen Jodat hinterläfst:



$$5\,BJ_2 + 6\,O_2 = Ba_5J_2O_{12} + 4\,J_2.$$

Es geht daraus hervor, dafs dieses *basische Baryumperjodat* die beständigste Verbindung der Atome Baryum, Jod und Sauerstoff ist.

C. W. Cocx (2) bespricht die *Löslichkeit des Kalks in Wasser* im Hinblick auf die Vorschrift von Aqua phagedaenica, wobei Er sich im Wesentlichen auf eine Untersuchung von Lamy bezieht, deren Resultate in folgender Tabelle enthalten sind:

Temperatur	Kalk dargestellt durch Glühen: aus Nitrat	aus Carbonat	aus Hydrat
0°	1,362	1,381	1,430
10	1,311	1,342	1,384
15	1,244	1,299	1,348
30	1,142	1,162	1,195
45	0,996	1,005	1,022
60	0,884	0,868	0,885
100	0,562	0,576	0,584

E. Pfeiffer (3) berichtet über *5fach gewässertes Calciumcarbonat*, $CaCO_3 + 5\,H_2O$, welches sich in einem Brunnen gebildet hatte, in welchen auf irgend eine Weise Kaliumcarbonat oder Kalilauge gelangt war.

K. Birnbaum und M. Mahn (4) haben das Verhalten des *wasserfreien Calciumoxyds gegen trockene Kohlensäure* untersucht. Sie fanden zunächst die Angaben von Schulatschenko (5) bestätigt, dafs wasserfreier Kalk bei Temperaturen bis auf 320° im Kohlensäurestrom sein Gewicht nicht verändert. Eine Absorption von Kohlensäureanhydrid war erst bei der Schmelztemperatur des Zinks (413,5°) zu beobachten (6). Bei dieser Temperatur wird jedoch vom Kalk keine bestimmte Menge Kohlensäure absorbirt, eine constante Verbindung von Kalk und Kohlensäure bildet sich nicht. Im Allgemeinen wird

(1) Chem. Soc. J. 35, 118. — (2) Arch. Pharm. [3] 14, 145. — (3) Arch. Pharm. [3] 15, 212. — (4) Ber. 1879, 1547. — (5) JB. f. 1872, 986. — (6) Vgl. auch Petzold, J. pr. Chem. [1] 17, 464; Vogel, JB. f. 1858, 126; Debray, JB. f. 1867, 85.

um so mehr Kohlensäure aufgenommen, je länger der Versuch dauert. Das beobachtete Maximum beträgt etwas mehr als die Hälfte der Kohlensäuremenge, welche der Kalk zur Bildung des neutralen Carbonats bedarf. Bei zwei Versuchen nahm sogar die Menge des absorbirten Kohlensäureanhydrids bei längerem Erhitzen wieder ab, so daſs eine Dissociation einzutreten scheint. Für diese Annahme sprechen auſser früheren Beobachtungen von H. Rose (1) und Erdmann und Marchand (2) auch noch Ihre eigenen Versuche, welche ergeben, daſs sogar fertig gebildetes Calciumcarbonat im Zinkbade einen erheblichen Gewichtsverlust erleidet.

F. Stolba (3) hat einige Angaben über *Kieselfluorcalcium* gemacht. Zur Darstellung trägt man das Calciumcarbonat in einen reichlichen Ueberschuſs der Kieselfluſssäure ein und verdampft auf dem Wasserbade. Das spec. Gewicht des Körpers ist gleich 2,649 bis 2,675 bei $17^1/_2{}^0$; er ist monoklin. Durch eine Lösung von oxals. Ammon wird es vollständig zersetzt, mit Hülfe dessen auch zweckmäſsig eine Analyse des Salzes zu bewirken ist.

R. Bohlig (4) erörtert die Frage von der *Bindung de Magnesia in Salzgemischen*. Nach Seiner Ansicht ist stets die stärkste Basis mit der stärksten Säure verbunden, und es ist daher z. B. ungereimt in den natürlichen Wässern neben kohlens. Kalk schwefels. Magnesia anzunehmen. Erst beim Kochen findet diese Umsetzung der im Wasser gelösten kohlens. Magnesia mit dem Gyps statt, wobei zu bemerken ist, daſs das natürlich vorkommende Magnesiumcarbonat, der Magnesit, sich mit Gyps nicht zersetzt. Daſs in den natürlichen Wässern kohlens. Magnesia und schwefels. Kalk nicht in umgekehrtem Bindungsverhältniſs zugegen sei, glaubt Er noch durch folgende Versuche beweisen zu können. 100 ccm mit Kohlensäure gesättigtes Wasser lösen etwa 0,12 g $CaCO_3$, dagegen 0,48 g $MgCO_3$ als Dicarbonate auf. Nimmt man nun Calciumcarbonat und Wasser, dem man etwas Bittersalz zugesetzt hat, und leitet Kohlensäure ein, so

(1) JB. f. 1852, 360. — (2) JB. f. 1850, 297. — (3) Böhm. Wissensch. Ges. Ber. 1879, Juli 4. — (4) Arch. Pharm. [3] 14, 438.

gebraucht man zur Neutralisation mit Normalsäure etwa soviel ccm als wie mit Magnesiumcarbonat allein. Ein Beweis, dafs das Calciumcarbonat in dem Mafse, als es sich in Wasser löst, mit dem Bittersalz zu Magnesiumcarbonat und Gyps umsetzt. In ähnlicher Weise ist es auch, wenigstens unter den gewöhnlichen Bedingungen unmöglich, dafs sich Chlornatrium und kohlens. Magnesia oder Chlornatrium und schwefels. Magnesia umsetzen.

A. Terreil (1) hat durch Einwirkung von Salzsäuregas auf Aluminium und durch Messen des dabei entwickelten Wasserstoffgases das *Atomgewicht des Aluminiums* zu bestimmen versucht. Die Einwirkung fand bei Rothglühhitze statt, die Menge des Wasserstoffs führte zu dem Aequivalentgewicht 13,5 oder dem Atomgewicht 27. Das erhaltene Aluminiumchlorid war pulverig und schneeweifs, wurde jedoch an der Luft gelblich; zum Wasser hat es eine solche Verwandtschaft, dafs es sich mit demselben explosionsartig und unter Bildung weifser Dämpfe vereinigt. Seine Lösung stimmte in ihren Reactionen vollkommen mit denen der gewöhnlichen Aluminiumsalze überein, so dafs die etwaige Bildung eines Protochlorürs vollkommen ausgeschlossen ist.

Andrianowsky (2) hat die *Einwirkung von Säureanhydriden auf Aluminiumchlorid* näher untersucht. Mit *Essigsäureanhydrid* entsteht Acetylchlorid und Aluminiumacetat; mit schwefliger Säure sowohl im gasförmigen als flüssigen Zustand bildet sich eine Verbindung $AlCl_3 . SO_2$ als sehr dichte, schwach röthlich gefärbte Flüssigkeit, welche bei — 10° fest und glasartig wird. Bei höherer Temperatur zersetzt sie sich wieder in Aluminiumchlorid und schweflige Säure. In der Kälte wirkt die Verbindung nur sehr langsam auf Benzol ein, unter Entwicklung von Salzsäure; bei Gegenwart von Aluminiumchlorid wird die Einwirkung energischer und es bilden sich schöne prismatische Krystalle von *Benzolsulfinsäure* $C_6H_6 . SO_2H$.

(1) Bull. soc. chim. [2] **21**, 153. — (2) Bull. soc. chim. [2] **21**, 199 (Corresp.) und 495 (Corresp.).

S. R. Paykull (1) hat einige *Zirkoniumverbindungen* untersucht. Das *Oxydhydrat* $ZrO(OH)_2$ soll einem Versuch nach in feuchtem Zustand Kohlensäure aus der Luft aufnehmen. Das *Sulfat* giebt mit dem Hydrat zusammengebracht verschiedene krystallisirende basische Salze wie $3\,ZrO_2 . 4\,SO_3 + 15\,H_2O$ und $6\,ZrO_2 . 7\,SO_3 + 19\,H_2O$ bis zur Bildung des *Halbsulfats* $ZrO_2 . SO_3 + xH_2O$, das zu einem Gummi eintrocknet. Mit Kaliumsulfat bilden sich mehrere *basische Doppelsalze* wie $K_2SO_4 . 2(ZrO_2 . SO_3) + 14\,H_2O$. Auch die beim Kochen der gemischten Salze entstehende Fällung ist, wie schon Berzelius fand, ein stark basisches Kaliumdoppelsalz. Das neutrale *Oxalat* liefs sich nicht darstellen, wohl aber ein Doppelsalz $Zr(C_2O_4) . 2\,K_2C_2O_4 + 3$ oder $4\,H_2O$.

A. Cossa (2) macht weitere Mittheilungen über die von Ihm auf einen Gehalt an *Ceritmetallen* (3) untersuchten Mineralien. Aufser einer Anzahl von Apatiten, auch solchen, welche das Didymspectrum nicht zeigen, sind es namentlich verschiedene Scheelite, insbesondere die von Traversella, in denen Er 0,2 bis 0,3 Proc. Ceritoxyde nachweisen konnte. Auch in Tabaksaschen sowie in einem in den Röhren eines römischen Aquaducts vorhandenen Absatz wurden Ceritmetalle aufgefunden.

Derselbe (2) giebt ferner eine ausführliche Beschreibung und Messung von Absorptionsspectren in Mineralien, welche Ceritmetalle enthalten. Durch Fällen von Didymnitrat mit Natriumwolframiat wurde *Didymwolframiat* als röthlicher, nicht krystallinisch werdender Niederschlag von der Zusammensetzung $Di_2(WO_4)_3$ erhalten. Durch Erhitzen im Gebläseofen mit Kochsalz bis zur vollständigen Verflüchtigung des letzteren wird das amorphe Salz in röthlich gelbe octaëdrische Krystalle verwandelt. Durch Erhitzen von amorphem *Calciumwolframiat* mit Kochsalz unter Zusatz einer geringen Menge eines Didymsalzes werden Krystalle erhalten, welche den *Scheelitkrystallen*

(1) Ber. 1879, 1719 (Corresp.). — (2) Ber. 1879, 683 (Corresp.); Gazz. chim. ital. 9, 118; Zeitschr. Kryst. 3, 447. — (3) JB. f. 1878, 245.

von Traversella aufserordentlich ähnlich sehen und auch wie diese das Didymspectrum zeigen.

J. S. Humpidge und W. Burney (1) machen eine vorläufige Mittheilung über *Erbium und Yttrium*. Aufser einer sehr vollständigen Zusammenstellung der Literatur ist hier namentlich die von Ihnen ausgeführte Atomgewichtsbestimmung des Erbiums = 171,6 (wenn Er_2O_3) zu erwähnen. Als Ausgangsmaterial diente Gadolinit von Ytterby und Hitteröe, dessen vollständige Analyse Sie ebenfalls angeben. Vgl. die folgenden.

Lecoq de Boisbaudran (2) giebt eine ausführliche Beschreibung des Spectrums des von Marignac (4) entdeckten *Ytterbiums*. Dasselbe läfst keinen Zweifel an dem Vorhandensein eines eigenthümlichen Grundstoffs.

L. F. Nilson (3) hat aus einer gröfseren Quantität Erbinerde, welche theils aus Gadolinit, theils aus Euxenit extrahirt war, nach dem Verfahren von Marignac (4) die *Ytterbinerde* gleichfalls dargestellt. Er erhielt dieselbe als farblose Erde, deren Nitrat auch im geschmolzenen Zustande keine Spur eines Absorptionsstreifens im Spectrum zeigte, wodurch die Vermuthung Marignac's durchaus bestätigt wird. Das Atomgewicht des *Ytterbiums* fand Er jedoch um eine Einheit höher als Marignac, 116 statt 115, (5) oder wenn man dieses Element als vierwerthig und Sesquioxyd bildend annimmt : 174 statt 172,5. Bei dem methodischen Verfahren, durch Zersetzung der Nitrate bei höherer Temperatur die Erden des Gadolinits von einander zu trennen, blieb nach 13 Zersetzungsreihen ein basisches Nitrat zurück, weches in Salpetersäure gelöst als geschmolzenes Nitrat nur zwei schwache Absorptionsstreifen im Grün und Roth erzeugte. Mit Oxalsäure gefällt wurde eine weifse Erde mit einem kaum bemerkbaren Stich ins Rothe erhalten, welche das auffallend niedere Molekulargewicht 127,6 besafs. Bei weiterer

(1) Chem. Soc. J. **35**, 111. — (2) Compt. rend. **88**, 1342. — (3) Ber. 1879, 551; Compt. rend. **88**, 642. — (4) JB. f. 1878, 260. — (5) Nilson giebt irrthümlich die auf das Molekulargewicht der Erde sich beziehenden Werthe 132 und 131 als Atomgewicht des Ytterbiums an. *H.*

fortgesetzter Reinigung durch fractionirte Zersetzung ihres Nitrats ging das Molekulargewicht bis auf 105,8 herunter. Diese Erde erwiefs sich, obgleich immer noch mit Ytterbinerde verunreinigt, als das Oxyd eines neuen Elements, für welches Er (1) den Namen *Scandium* Sc vorschlägt, da dasselbe in Mineralien auftritt, welche bis jetzt nur auf der scandinavischen Halbinsel gefunden worden. Das Vorhandensein eines bis jetzt unbekannten Grundstoffs geht hauptsächlich aus einer von Thalén ausgeführten Untersuchung der Spectrallinien dieser Erde hervor, welche aufser anderen Linien besonders sechs sehr schmale und klare und einen breiteren im Gelb, vier schmale im Grün und mehrere im Blau als charakteristisch für das Scandium nachgewiesen hat. Bezüglich seiner chemischen Eigenschaften weifs Er nur anzugeben : dafs es eine weifse Erde giebt, deren Lösungen keine Absorptionsstreifen erzeugen; dafs die geglühte Erde nur langsam von Salpetersäure, leichter von Salzsäure angegriffen und gelöst wird; dafs die Nitratlösung vollständig von Oxalsäure gefällt wird; dafs das Nitrat sehr leicht und vollständig zerlegt wird bei einer Temperatur, bei welcher Ytterbinnitrat nur theilweise in basisches Nitrat verwandelt wird; dafs die Erde ein Sulfat bildet, das unter gewöhnlichen Verhältnissen beständig ist, beim Glühen mit Ammoniumcarbonat aber vollständig zerlegt wird; dafs das Atomgewicht des Scandiums niedriger als 90 (wenn ScO) sein mufs. Er schliefst jedoch aus der leichten Zersetzung des Nitrats, dafs die Erde nicht wohl die Formel ScO, auch nicht Sc_2O_3 haben wird, sondern dafs derselben die Formel ScO_2 zukommt, wonach das Scandium als vierwerthiges Element die zwischen Zinn und Thorium noch vorhandene Lücke ausfüllen würde. Ueber das wahrscheinliche Vorkommen dieser Erde macht Er noch folgende Bemerkung. Die ursprüngliche zu Seinen Versuchen dienende Erde stammte aus zwei Mineralien : Gadolinit und Euxenit. Da nun aber Marignac bei Seinen Untersuchungen der Gadoliniterden

(1) Ber. 1879, 554; Compt. rend. 88, 645.

stets nur eine Zunahme des Molekulargewichts beobachtete, so dürfte daraus zu schliefsen sein, dafs das Scandium nur in dem letzteren Mineral vorkäme, wenn nicht eine Beobachtung von Thalén gezeigt hätte, dafs eine Spectrallinie, welche verschiedene aus Gadolinit stammende Erbium- und Yttriumpräparate zeigten, dem Scandium angehört.

Nach Untersuchungen von P. T. Clève (1) enthält in der That der Gadolinit eine geringe Menge *Scandium*. Aus 4 kg des Minerals konnte Er 0,8 g Scandiumoxyd extrahiren. Etwas reicher an Scandium ist der Yttrotitanit oder Keilhauit von Arendal (Norwegen), von dem 3 kg etwa 1,2 g Scandiumoxyd lieferten.

Lecoq de Boisbaudran (2) hat bei Seinen spectroskopischen Untersuchungen des aus Samarskit ausgezogenen *Didyms* dieselben drei blauen Linien wahrgenommen, wie bei dem Didym aus Cerit, so dafs Er die Vermuthung Delafontaine's, das Didym des Cerits enthalte noch ein anderes Element, nicht zu theilen vermag. Dagegen hat Er bei einer spectralanalytischen Untersuchung der nicht gereinigten Erden aus Samarskit, sowohl ein Emissions- als auch ein Absorptionsspectrum erhalten, welches Linien resp. Absorptionsbänder zeigt, welche keinem der bis jetzt bekannten Elemente angehört. In einer späteren Mittheilung (3) legt Er demselben den Namen *Samarium* (von Samarskit) bei. Durch lange fortgesetzte fractionirte Fällung gelang es, die Erde frei von Didym und Decipium (4) zu erhalten. Es ist gekennzeichnet durch zwei blaue Bänder $\lambda = 480$ und 463,5, sowie wahrscheinlich durch zwei andere 417 und 400,75. Nähere Angaben über das chemische Verhalten sind noch nicht zu machen.

P. T. Clève (5) kommt auf Grund Seiner Untersuchungen über die *Erbinerde* zu dem Resultat, dafs das bis jetzt als einheitlich betrachtete Oxyd, aufser der wahren Erbinerde noch die Oxyde zweier weiteren Elemente enthält. Werden die am

(1) Compt. rend. **89**, 419; Bull. soc. chim. [2] **31**, 486; Chem. News **40**, 159. — (2) Compt. rend. **88**, 322. — (3) Compt. rend. **89**, 212. — (4) JB. f. 1878, 259. — (5) Compt. rend. **89**, 478; Chem. News **40**, 125.

röthesten gefärbten und aus Erbinerde bestehend angenommenen Fractionen vom Molekulargewicht 126—127 (wenn ErO) einer fortgesetzten Reihe von Trennungen unterworfen, indem man die eine Fraction auf Ytterbium, eine andere auf Yttrium behandelt, so erhält man drei Fractionen, eine A von der Verarbeitung auf Ytterbium, eine B von der Verarbeitung auf Yttrium und eine intermediäre dritte Fraction, welche bei der Untersuchung ihres Absorptionsspectrums durch Thalén aufser den gewöhnlichen, wahrscheinlich dem Erbium angehörenden Absorptionsbändern, noch folgende charakteristische gegeben haben. Gleichzeitig mit diesen drei Fractionen wurden noch zwei weitere mit untersucht, von denen die eine (A) aus den von der Ytterbinerdedarstellung, die andere (B) von der Yttriumdarstellung herrührenden Rückständen stammte, indem die in ihnen enthaltenen gefärbten Materien möglichst zu concentriren gesucht wurden.

	Wellen-länge	Fraction A		Mittlere Fraction der Erbinerde	Fraction B	
		aus Ytterbinerderückständen	Erbinerde		Erbinerde	aus Yttriumrückständen
x	684	stark	mäfsig stark	nicht	nicht	nicht
y	640-642,5	nicht oder höchstens eine Spur	Spuren	schwach	schwach	sehr stark
z	536	nicht	nicht oder Spur	Spur	schwach	mäfsig stark

Wie man sieht kommt das Band x nur den Fractionen zu, welche der Ytterbinerde nahe liegen, während hinsichtlich der Streifen y und z gerade das Gegentheil der Fall ist, indem dieselben um so klarer hervortreten je mehr man sich der Yttererde nähert. Es folgt aus diesen Versuchen, dafs das Spectrum des alten Erbiums drei verschiedenen Oxyden angehört; dem hellroth gefärbten Oxyd des eigentlichen *Erbiums*, dem die gewöhnlichen Absorptionsbänder angehören und dessen Atomgewicht zwischen 110—111 liegt, dem Oxyd eines von Ihm als *Thulium* Tm (von Thule dem alten Namen für Scandinavien)

genannten Element, dessen Atomgewicht etwa 113 sein dürfte und das durch den Streifen x im Roth charakterisirt ist, und endlich dem wahrscheinlich gelb gefärbten Oxyd eines zweiten neuen von Ihm *Holmium* Ho (von Stockholm) genannten Elements, dessen Atomgewicht gleich 108 sein wird und dem die Streifen y und z im Orange und Gelb angehören. Eine vollständigere Trennung dieser drei Oxyde ist bis jetzt noch nicht möglich gewesen.

J. L. Smith (1) macht dazu die Bemerkung, daſs es noch eine offene Frage sei, in wie weit Verunreinigungen die Absorptionsstreifen eines Elements beeinflussen und daſs man daher danach streben müsse, dasselbe in möglichst reinem Zustande zu erhalten, ehe man sich über die Stellung desselben unter den Elementen näher ausspreche.

J. L. Soret (2) hebt hervor, daſs Er schon früher die beiden von Clève dem *Holmium* zugeschriebenen Absorptionsstreifen $\lambda = 640$ und $\lambda = 536$ als nicht dem Erbium angehörend erkannt und dieselben nebst drei anderen erkennbaren Streifen einer neuen *Erde X* zugeschrieben, welche seitdem Delafontaine als identisch mit der *Philippinerde* erkannt hat. Die Existenz des Holmiums scheint Ihm daher noch nicht genügend bewiesen zu sein. Bezüglich des von Clève (siehe oben) beobachteten Streifens $\lambda = 684$ und des neuen Elements *Thulium* bemerkt Er, daſs derselbe keineswegs Seiner Aufmerksamkeit entgangen sei, daſs Er denselben in ytterbiumreichen Producten wiederholt beobachtet, aber bis jetzt noch keine weiteren Schlüsse aus dieser Thatsache gezogen habe (3).

Auch Lecoq de Boisbaudran (4) theilt Beobachtungen mit, welche Er bei einer versuchten Trennung der Erbinerde durch fractionirte Fällung mit Kaliumsulfat erhalten und welche im Wesentlichen mit den Resultaten von Soret und Clève übereinstimmen.

(1) Compt. rend. 89, 480; Chem. News 40, 126. — (2) Compt. rend. 89, 521; Chem. News 40, 147. — (3) Eine die Priorität von Soret anerkennende Mittheilung von Clève siehe Compt. rend. 89, 708; Chem. News 40, 294. — (4) Compt. rend. 89, 516; Chem. News 40, 147.

H. Moissan (1) macht in Bezug auf eine frühere (2) Mittheilung einige Angaben über das *durch Wasserstoff reducirte Eisen*. Ist der Wasserstoff nicht trocken und der Strom nicht ziemlich rasch, wird der Versuch nicht weit genug getrieben oder ist die zur Reduction nöthige ziemlich hohe Temperatur nicht sehr gleichmäfsig, so erhält man immer eine Mischung von Eisen, Eisenoxydul und Eisenoxyduloxyd, was bei den meisten käuflichen Sorten von ferrum reductum der Fall ist. Das reine Eisen ist ein graues staubfeines Pulver und löst sich ohne Rückstand in verdünnten Säuren auf, während das unreine mehr schwärzlich aussieht und auch beim Behandeln mit verdünnten Säuren einen Rückstand hinterläfst. Er hat ferner in den meisten käuflichen Proben Schwefel und in mehreren auch Arsen nachgewiesen.

Nach L. Varenne (3) beruht die dem *Eisen durch rauchende Salpetersäure mitgetheilte Passivität* darauf, dafs sich dasselbe an seiner Oberfläche mit einer Schicht Stickoxyd überzieht, welche die Einwirkung der verdünnteren Säuren verhindert. Alle Umstände daher, welche die Entfernung dieser Gasschichte herbeiführen, wie Reiben, Schütteln, Darüberleiten eines Luft- oder Kohlensäurestroms, eines Wasserstrahls u. s. w. heben die Passivität des Eisens auf. Wird ein passiv gemachtes Stück Eisen in einen luftverdünnten Raum gebracht, so entwickelt sich Stickoxyd und das Eisen wird hernach von der verdünnten Säure wieder leicht angegriffen.

L. Desruelles (4) richtet eine Note an die französische Academie über die Ursache der Adhäsion des Stickoxyds an das passive Eisen.

C. Fromme (5) hat beim *Härten des Stahles* eine Abnahme des spec. Gewichtes, d. h. eine Zunahme des Volumens beobachtet.

D. Tommasi (6) hat eine ausführliche Abhandlung über die *Eisenoxydhydrate* veröffentlicht. Nach Ihm lassen sich die

(1) Compt. rend. 89, 176. — (2) JB. f. 1878, 264. — (3) Compt. rend. 89, 783. — (4) Compt. rend. 89, 870. — (5) Ann. Phys. [2] 8, 352. — (6) Pubblicazioni del R. Instituto di Studi superiori practici et di perfezionamento in Firenze (sezione di scienze fisiche e naturali). Ricerche sulle for-

[illegible] existirenden Hydrate in zwei isomere Reihen unterscheiden in rothe und gelbe Hydrate. Die rothen Hydrate erhält man durch Fällen eines Eisenoxydsalzes mit Alkalien, die gelben durch Oxydation des Eisenoxydul oder Eisenoxyduloxydhydrats sowie des kohlens. Eisenoxyduls. Die charakteristischen Unterschiede dieser Hydrate ergeben sich aus folgender Zusammenstellung:

Rothe Hydrate:		Gelbe Hydrate:	
$Fe_2(OH)_6$	ist noch nicht dargestellt.	$Fe_2(OH)_6$	beginnt gegen 70° Wasser zu verlieren.
$Fe_2O(OH)_4$	die Entwässerung fängt bei 50° an.	$Fe_2O(OH)_4$	ist bis 105° stabil.
$Fe_2O_2(OH)_2$	wird bei 92° entwässert.	$Fe_2O_2(OH)_2$	ist dagegen bis 150° stabil.
Fe_2O_3	ist braun und vom spec. Gew. 5,11.	Fe_2O_3	ist rothgelb und vom spec. Gew. 3,95.

Die calcinirten Hydrate zeigen die Erscheinung des Verglimmens, lösen sich leicht selbst in schwachen Säuren. Eisenchlorid löst eine große Menge derselben auf, die Lösung giebt auf Zusatz von Natriumsulfat oder Schwefelsäure eine Fällung von Oxydhydrat. Die Hydrate werden schon beim Kochen mit Wasser in das Anhydrid verwandelt.

Die entwässerten Hydrate verglimmen nicht; sie sind wenig löslich in verdünnten wie concentrirten Säuren. Eisenchlorid löst sie nicht. Beim Kochen mit Wasser verlieren sie nur 2 Mol. H_2O. Das dritte wird selbst beim Kochen mit einer Chlorcalciumlösung nicht entzogen.

Die Existenz der als Oxychloride bezeichneten Verbindungen hält Er für nicht sehr wahrscheinlich, da 1) kein Oxychlorid von bestimmter Zusammensetzung zu erhalten ist, denn in Eisenchlorid kann man bis das 23 fache an Eisenoxydhydrat auflösen, 2) man das Hydrat durch Analyse trennen kann, was bei einer wirklichen Verbindung nicht der Fall sein könnte, 3) das Hydrat auf Zusatz einer Säure oder eines Salzes gefällt wird. Auch die basischen Nitrate betrachtet Er als Gemenge und nicht als

mole di costituzione dei composti ferrici. Firenze 1879. Vgl. auch Ber. 1879, 1929 (Corresp.) und eine Entgegnung von Tommasi, Ber. 1879, 2334.

wirkliche Verbindungen. Bezüglich der theoretischen Betrachtungen und namentlich der gebrauchten Constitutionsformeln, welche nach Tommasi's Ansicht die Isomerie der beiden Verbindungsreihen erklären sollen, und zum Theil weit von den heutzutage geltenden Anschauungen über Atomverkettung abweichen, mufs auf die Abhandlung verwiesen werden.

Personne (1) macht einige Angaben über *dialysirtes Eisen*. Er hebt namentlich die Unwirksamkeit desselben als therapeutisches Mittel hervor, da Salze und daher auch der Magensaft das Eisenoxydhydrat in vollkommen unlöslicher Form abscheiden.

E. B. Shuttleworth (2) empfiehlt zur *Darstellung des Eisenchlorids* nicht, wie es gewöhnlich geschieht, die Salpetersäure in die Eisenchlorürlösung zu giefsen, sondern umgekehrt, die Eisenchlorürlösung in langsamem Strome in die Salpetersäure fliefsen zu lassen. Die Reaction soll hierbei schon in der Kälte und viel gleichmäfsiger verlaufen.

Ueber die zuerst von Roussin (3) durch Einwirkung von salpetrigs. Kali, Schwefelammonium und Eisenoxydulsalz erhaltenen, später von Porzczinsky (4) und Rosenberg (5) untersuchten *Doppelnitrosulfurete des Eisens* sind von verschiedener Seite Untersuchungen ausgeführt worden. — W. Demel (6) findet folgende Darstellungsart als die geeignetste. Man löst 20 g Kaliumnitrit in 300 ccm Wasser und bringt die Lösung zum Sieden, worauf man 40 ccm gewöhnliche Schwefelammoniumlösung zusetzt und dieses Gemenge einige Minuten lang erhitzt. Unter Umschwenken wird hierauf die Lösung von 33 g krystallisirtem Eisenvitriol in 200 ccm Wasser nach und nach zugesetzt und die Flüssigkeit noch 10 Minuten lang sieden gelassen. Hierbei löst sich der entstandene schwarze Niederschlag zum Theil auf, während die Flüssigkeit eine dunkelbraungrüne Farbe

(1) Monit. scientif. [3] 9, 1217; Pharm. J. Trans. [3] 10, 427. — (2) Pharm. J. Trans. [3] 9, 859. — (3) JB. f. 1858, 193. — (4) JB. f. 1863, 259. — (5) JB. f. 1870, 338. — (6) Wien. Acad. Ber. (2. Abth) 79, 660; Ber. 1879, 461.

annimmt. Nach dem Filtriren scheiden sich die schwarzen Krystalle aus. Dieselben zersetzen sich an der Luft, lassen sich aber im luftverdünnten Raum und im zugeschmolzenen Rohr in einer Kohlensäureatmosphäre unverändert aufbewahren. In Wasser sind sie leicht, in Alkohol und Aether sehr leicht löslich. In der wässerigen Lösung bewirkt verdünnte Salzsäure Schwefelwasserstoffentwicklung, concentrirte Salzsäure dagegen schon in der Kälte Entwickelung von braunen Dämpfen. Mit Kalilauge gekocht, erfolgt starke Entwickelung von Ammoniak. Schon unter 100° zersetzt sich die Verbindung unter Verglimmen und Bildung von Schwefeleisen. Die Analyse ergab, dafs der Stickstoff nicht blofs an Sauerstoff, sondern auch an Wasserstoff gebunden ist. Er nennt daher die Verbindung *Amidonitrosulfuret des Eisens* und legt ihr die Formel $Fe_2(NO_2)_2[S(NH_2)]_2$ als wahrscheinlich bei. Analoge Verbindungen mit Kobalt, Nickel und Mangansalzen konnte Er nicht erhalten.

Nach O. Pawel (1) erhält man das Roussin'sche Salz am besten so, dafs man eine Lösung von 80 g käuflichem Kaliumnitrit in 600 ccm Wasser zum Sieden erhitzt, 40 g Schwefelnatrium in der Hälfte Wasser gelöst, dann unter beständigem Schütteln eine Lösung von 70 g Eisenvitriol gleichfalls in 300 ccm Wasser gelöst hinzusetzt und noch etwa $^1/_2$ Stunde auf dem Wasserbade bei etwa 70 bis 80° erhitzt, worauf aus dem klaren schwarzbraunen Filtrate das Salz nach etwa 48 Stunden in schwarzen Nadeln herauskrystallisirt. Das Natriumsulfid oder Hydrosulfid kann auch durch die Sulfide des Baryums, Calciums oder Kaliums ersetzt werden. Stark verunreinigt erhält man das Salz auch aus Eisenvitriol, Kaliumnitrit und Kaliumsulfocarbonat, welches bei dieser Reaction in Kaliumsulfid und Schwefelkohlenstoff gespalten wird. Es entsteht ferner, wenn man eine verdünnte Lösung von Kaliumsulfid oder besser Hydrosulfid in eine Lösung von Stickoxyd in Eisenvitriol einträgt und allmählich erhitzt. In allen Fällen bildet sich die Verbindung erst

(1) Ber. 1879, 1407 u. 1949.

beim Erwärmen; vorübergehend tritt ein mit dunkelgrüner Farbe lösliches Doppelsulfid des Eisens und Alkalimetalls auf, wahrscheinlich das Sulfoferrat, welches mit den gleichzeitig sich bildenden Nitrosiden des Eisens zusammentretend, das Roussin'sche Salz zu liefern scheint. Durch Umkrystallisiren zuerst aus warmem Wasser, dann aus Aether, Digeriren des trockenen Salzes mit reinem Schwefelkohlenstoff, später mit Chloroform, nochmaliges Lösen und Umkrystallisiren aus warmem schwach alkalisch gemachtem Wasser wird es rein und auch verhältnifsmäfsig beständig erhalten. Die über Phosphorsäureanhydrid getrockneten (beim Trocknen im Luftstrom oder im Trockenschrank bei 100° findet allmähliche Zersetzung statt) diamantglänzenden Krystalle erleiden Monate lang im directen Sonnenlicht und in mit Korkstopfen verschlossenen Gefäfsen aufbewahrt, nur an der Oberfläche eine merkliche Zersetzung. Seine Analysen führen zu der Formel $Fe_7S_5(NO)_{12}K_2 + 2H_2O$. Die bedeutenden Differenzen in den Angaben über die Zusammensetzung des Roussin'schen Salzes erklärt Er dadurch, dafs das von den früheren Forschern zur Analyse verwendete und behufs des Trocknens erhitzte Salz schon eine mehr oder weniger weitgehende Zersetzung erlitten habe (1), sowie dafs es stets ein Alkalimetall, resp. Ammonium, das unter Umständen auch durch Eisen ersetzt sein kann, enthält. Das *Kaliumsalz* erhält man am bequemsten aus Eisenvitriol, Kaliumnitrit und Schwefelkalium oder -natrium nach der von Ihm gegebenen Vorschrift. Das *Natriumsalz* $Fe_7S_5(NO)_{12}Na_2 + 4H_2O$ bildet sich in analoger Weise bei Anwendung von Natriumnitrit und Schwefelnatrium resp. Natriumsulfocarbonat, oder am reinsten durch Zersetzung des Calcium- oder Baryumsalzes mit Natriumcarbonat. Es krystallisirt in langen fast sammtglänzenden weichen monoklinen Nadeln, welche sich ziemlich leicht in Wasser lösen, auch erst bei 80° anfangen unter Stickoxydabgabe sich zu zersetzen, sonst aber viel weniger luftbeständig sind als das Kalium-

(1) Vgl. eine Erklärung von W. Demel, Ber. 1879, 1948.

salz. Das *Ammonium*salz $Fe_7S_5(NO)_{12}(NH_4)_2 + 2H_2O$ ist noch weniger löslich in Wasser als das Kaliumsalz, sonst aber demselben sehr ähnlich. Es krystallisirt in harten diamantglänzenden monoklinen tafelförmigen Krystallen. Aus dem Ammoniumsalz lassen sich die Salze des Calciums, Baryums, Magnesiums u. s. w. darstellen, indem man die verdünnte Lösung mit einem ganz kleinen Ueberschufs der betreffenden Oxydhydrate erwärmt, bis kein Ammoniak mehr entweicht. Aus dem Baryumsalz können dann die Salze der Schwermetalle erhalten werden. Unter allen Roussin'schen Salzen ist das schwer lösliche Kalium- und Ammoniumsalz das beständigste, die des Natriums schon weniger, auch die der Erdalkalien und des Zinks zersetzen sich leicht. Die den Oxydulsalzen entsprechenden Verbindungen der magnetischen Metalle sind einigermafsen beständig, die den Oxydsalzen entsprechenden Verbindungen derselben, sowie die Salze des Kupfers, Quecksilbers nnd Silbers scheinen schon bei gewöhnlicher Temperatur zu zerfallen, während das Bleisalz eine gröfsere Beständigkeit zeigt. Das *Ferrosalz* $Fe_8S_5(NO)_{12}$ bildet sich übrigens nicht blofs bei der Zersetzung des Baryumsalzes mit Eisensulfat, sondern auch beim Erwärmen der Lösung der Alkalisalze mit einem kleinen Ueberschufs von Eisenvitriol. Es ist daher in allen mittelst überschüssigem Eisenvitriol dargestellten Roussin'schen Salzen enthalten, ebenso wie auch in dem Producte, welches durch vorsichtige Behandlung eines der Alkalisalze mit Säuren erhalten wird. Das Ferrosalz ist leicht löslich in Wasser, zersetzt sich schon bei 55°, ist überhaupt sehr wenig beständig. Pawel hat ferner noch die Verbindungen untersucht, welche durch Kochen des vermeintlich alkalifreien Roussin'schen Salzes mit Kali- oder Natronhydrat erhalten werden und unter dem Namen *Stickoxyd-Schwefeleisen-Kalium* bekannt sind. Das *Natriumsalz* dieser neuen Verbindungsreihe (Salze II) $Fe_{10}S_{10}(NO)_{12}Na_{10} + 26H_2O$ wird durch Erhitzen des Ammoniumsalzes mit Natronhydrat auf dem Wasserbade dargestellt. Aus der dunkelrothgelben Lösung scheidet es sich beim Verdunsten im Vacuum in grofsen harten schwarzrothen, anscheinend monoklinen Krystallen, welche in

Wasser und besonders in Alkohol sich lösen, in Aether unlöslich sind. Das getrocknete Salz beginnt erst bei 115° sich zu zerzetzen. Die Krystalle werden an der Luft durch Kohlensäure angegriffen, rascher findet die Zersetzung durch Einleiten von Kohlensäure in die wässerige oder gar alkoholische Lösung statt. In allen Fällen wird unter Abgabe von Schwefelwasserstoff und Abscheidung von Eisenoxyd das ursprüngliche Salz (Salz I) gebildet. Dieselbe Zersetzung findet auch beim Kochen der wässerigen oder alkoholischen Lösung statt. In ähnlicher Weise lassen sich auch aus dem Ammoniumsalz der Reihe I die Calcium-, Baryum- und Magnesiumsalze der Reihe II erhalten; das Baryumsalz dient dann wieder zur Darstellung der andern Salze II. Er stellt ferner noch Betrachtungen über die Constitution dieser interessanten Verbindungen an und glaubt, dafs die Formeln



$$3\,[Fe_2(NO_2)_6]\begin{cases} FeS_2 \\ (FeS)_2 \\ Na_2S \end{cases} \qquad 3\,[Fe_2(NO_2)_6]\begin{cases} FeS_2 \\ (FeS)_3 \\ (Na_2S)_5 \end{cases}$$

für das Natronsalz I und für das Natronsalz II

am besten dem Verhalten dieser Salze entsprechen.

Auch J. O. Rosenberg(1) hat Seine früheren (2) Untersuchungen über das *Roussin'sche Salz* und die daraus durch Alkalien und Schwefelalkalien entstehenden krystallisirbaren Salze wieder aufgenommen und ist dabei zu ähnlichen Resultaten wie Pawel gelangt. Nach Ihm existiren drei Reihen verschiedener Salze, welche sämmtlich FeS und NO nur in verschiedenen Verhältnissen enthalten. I. die Reihe des ursprünglichen Roussin'schen Salzes, II. die Reihe der durch Alkalien daraus entstehenden Salze und III. die Reihe der durch Einwirkung von Schwefelalkalien auf die aus den Salzen II mit Säuren ausgeschiedenen amorphen Körper entstehenden rothen Salze. Zur Unterscheidung dieser drei Verbindungsreihen schlägt Er bis auf Weiteres folgende Namen z. B. für die Kaliumsalze

(1) Ber. 1879, 1715 (Corresp.). — (2) JB. f. 1870, 338.

vor : I. *Nitrosoeisenschwefeleisenkalium*, II. *Nitrososchwefeleisenkalium*, III. *Nitrososchwefeleisenschwefelkalium*.

A. Etard hatte früher (1) gezeigt, dafs die *Sulfate* der *Sesquioxyde* zu unlöslichen Doppelverbindungen zusammentreten können. Er (2) nimmt nun neuerdings auch an, dafs 2 Mol. gleichartiger Sesquisulfate in derselben Weise sich verdoppeln können. Er glaubt, dafs diese Zusammensetzung den schon lange als unlösliche Modificationen der neutralen Sulfate der Sesquioxyde, des Aluminiums, Eisens und Chroms bekannten Verbindungen beigelegt werden müsse. Das am besten untersuchte Salz dieser Art ist das unlösliche, rothe, sehr beständige *Chromoxydsulfat*, welches in der That die Zusammensetzung des neutralen Sulfats besitzt, aber durch die verdoppelte Formel $Cr_2(SO_4)_6Cr_2$ ausgedrückt werden mufs. Auch ein saures Salz dieser Art $Cr_2(SO_4)_6Cr_2$, SO_4H_2 existirt. Es ist diefs die schon von Traube (3) dargestellte, aber für zweifelhaft gehaltene Verbindung.

L. Schulerud (4) hat einige *chromsaure* und *dichromsaure Salze* näher untersucht. Ein *saures Baryumchromat* darzustellen gelang Ihm nicht. Die von Bahr (5) und Zettnow (6) gemachten Angaben, dafs chroms. Baryt in wässeriger Chromsäure sich löst, konnte Er nicht bestätigen. Eben so wenig gelang Ihm die Darstellung eines *Calciumdichromats*. Auch das Blei- und Quecksilberoxydulchromat konnten nur in der Form der neutralen Salze erhalten werden, dagegen bestand der aus einer Silberlösung mit Kaliumdichromat dunkelrothe krystallinische, aus heifser und stark saurer Lösung in wohlausgebildeten rothen Kryställchen zu erhaltende Niederschlag aus *Silberdichromat* $Ag_2Cr_2O_7$. Auch das Thallium giebt verschiedene Chromate. Aus neutraler Lösung fällt durch chroms. Kali ein gelber Niederschlag von *neutralem Thalliumchromat* Tl_2CrO_4 mit saurem chroms. Kali ein Gemenge von neutralem und saurem Thallium-

(1) JB. f. 1878, 367. — (2) Bull. soc. chim. [2] 31, 200. — (3) JB. f. 1847 u. f. 1848, 414. — (4) J. pr. Chem. [2] 19, 36. — (5) JB. f. 1853, 357. — (6) JB. f. 1872, 250.

chromat und aus saurer Lösung endlich ausschliefslich orangegelbes *Thalliumdichromat* $Tl_2Cr_2O_7$. Das *Lithiumchromat* $LiCrO_4 + 2H_2O$ krystallisirt in gelben durchscheinenden leicht zerfliefslichen Prismen, welche ihr Krystallwasser erst vollständig bei 130° verlieren und bei noch höherer Temperatur ohne Zersetzung schmelzen. Das *Lithiumdichromat* $Li_2Cr_2O_7 + 2H_2O$ bildet harte fast schwarze dicke Tafeln, die sich zu gröfseren Krusten aneinander lagern und an den Kanten roth durchscheinend sind. Es ist auch zerfliefslich und verliert sein Krystallwasser erst bei 130°. Bei höherer Temperatur schmilzt es und zersetzt sich unter Abgabe von Sauerstoff.

C. Rammelsberg (1) bemerkt dazu, dafs Er die Zusammensetzung der *Lithiumchromate* schon im Jahre 1866 (2) angegeben und ihre Krystallform beschrieben habe.

L. Bourgeois (3) hat durch Zusammenschmelzen von Chlorbaryum mit einem Gemenge von Kalium- und Natriumchromat *chroms. Baryt* $BaCrO_4$ in prismatischen stark glänzenden Krystallen vom spec. Gew. 4,60 erhalten. Die Krystalle, welche leicht von Säuren, schwieriger von Alkalien angegriffen werden, gehören dem rhombischen System an; sie sind isomorph mit dem schwefels. Baryt. In ähnlicher Weise konnte Er auch die *Chromate des Strontians und Kalks*, den ersteren in schönen rhomboïdalen Blättchen, den letzteren in feinen Nadeln krystallisirt erhalten.

C. Hensgen (4) hat ein neues *Doppelsalz der Chromsäure mit Eisenoxyd und Kalium* dargestellt. Man erhält dasselbe von der Zusammensetzung $K_2(CrO_4), Fe_2(CrO_4)_3 + 4H_2O$, wenn man eine concentrirte Lösung von neutralem Kaliumchromat mit Eisenchlorid sättigt, so lange noch ein Niederschlag entsteht, und den letzteren in der nöthigen Menge Salzsäure wieder auflöst. Man erhält so eine tief dunkelrothe Lösung, aus welcher sich nach mehreren Tagen das Salz von obiger Zusammensetzung

(1) Ann. Phys. [2] 7, 160. — (2) JB. f. 1866, 157. — (3) Compt. rend. 88. 382; Bull. soc. chim. [2] 31, 243. — (4) Ber. 1879, 1300 u. 1656.

abzuscheiden beginnt. Es bilden sich zunächst rothgelbe dichte Krusten, später besser ausgebildete dunkelrothe blätterige Formen von deutlich krystallinischer Struktur. Durch schnelles Abwaschen mit kaltem Wasser lassen sich dieselben von Mutterlauge befreien. Längere Zeit mit Wasser in Berührung färbt sich letzteres gelb unter Zurücklassung eines immer dunkler werdenden braunen Pulvers. Von Alkohol wird es dagegen nicht zersetzt, wodurch man dasselbe leicht reinigen kann. Mit concentrirter Salzsäure erwärmt löst es sich unter Chlorentwicklung mit brauner Farbe; durch Ammoniak wird es unter Abscheidung von Eisenoxydhydrat zerlegt. Beim Glühen zerlegt es sich unter Wasseraustritt und Sauerstoffentwicklung derart, daſs ein Theil der an Eisen gebundenen Chromsäure in Oxyd übergeht, während ein anderer Theil mit dem Kaliumchromat sich verbindet und damit Dichromat bildet. Dieselbe Verbindung entsteht auch bei allmählicher Concentration der gemischten Lösung von Kaliumdichromat und Eisenchlorid ohne Zusatz von Salzsäure. Auch ein analog zusammengesetztes *Ammoniumsalz* $(NH_4)_2CrO_4$, $Fe_2(CrO_4)_3 + 4 H_2O$ wurde von Ihm aus den gemischten Lösungen von Ammoniumdichromat und Eisenchlorid bei allmählicher Concentration im Vacuum über Schwefelsäure in blätterig krystallinischen Formen von dunkelrother Farbe erhalten. Es ist durch Wasser noch leichter zersetzbar als die Kaliumverbindung. Beim Glühen entwickelt sich unter plötzlicher, durch die ganze Masse gehender Zersetzung Wasserdampf und braunrothe Dämpfe, von einer Oxydation des Stickstoffs herrührend, wie dieselbe auch schon bei der Zersetzung des Ammoniumchromats beobachtet worden ist (1). Es hinterbleibt ein schwarzer Glührückstand aus den Oxyden des Eisens und Chroms bestehend.

L. Varenne (2) hat durch Versetzen einer heiſsgesättigten Lösung von Kaliumdichromat mit überschüssiger Fluſssäure und Verdampfen der Lösung, bis die Fluſssäuredämpfe nahezu voll-

(1) Siewert, JB. f. 1862, 148. — (2) Compt. rend. **89**, 358.

ständig verschwunden sind, schöne rothe reguläre Würfel oder Octaëder einer Verbindung der Chromsäure mit Fluorkalium erhalten, welche als das dem chlorchroms. Kali analoge *Kaliumsalz der Fluorchromsäure* $CrO_3FK = CrO_2\langle^{F}_{OK}$ (1) betrachtet werden kann. Es unterscheidet sich von der entsprechenden Chlorverbindung nur dadurch, daſs es erst durch viel Wasser zersetzt wird und daher aus wenig Wasser umkrystallisirt werden kann und daſs es beim Erhitzen mit concentrirter Schwefelsäure nicht Fluorchromsäure oder Chromoxyfluorid giebt. Die Krystalle verwittern übrigens leicht und greifen Glas an, so daſs alle Manipulationen mit denselben in Platingefäſsen vorzunehmen sind. Durch Alkalien wird es in Fluormetalle und Chromat zerlegt.

S. M. Jörgensen (2) hat begonnen Seine (3) Untersuchungen über *Chromammoniakverbindungen* ausführlicher mitzutheilen. Er beschreibt zunächst eine Reihe von Verbindungen, welche als vollkommen analog mit den Chlorpurpureokobaltsalzen betrachtet werden dürfen und welchen Er daher den Namen *Chlorpurpureochromsalze* beigelegt hat. Wie bei den entsprechenden Kobaltverbindungen gelangt man am einfachsten zunächst zu dem den Ausgangspunkt bildenden *Chloropurpureochromchlorid* $(Cr_2, 10NH_3) Cl_2, Cl_4$, wenn man vom Chromchlorür ausgeht, das man durch Reduction von violettem Chromchlorid durch gut gereinigten Wasserstoff bei schwacher Rothgluth erhält, mit

(1) Varenne giebt der Verbindung die Zusammensetzung KF, 2 CrO_3, wobei jedenfalls Cr und O als Symbole der alten Aequivalentgewichte gebraucht sind. Nach Seinen mitgetheilten Analysen stimmt wenigstens der von Ihm gefundene und berechnete Kaliumgehalt mit dieser Annahme überein. Dagegen will Er 63,32 Proc. Chromoxyd gefunden und 63,40 Proc. berechnet haben, was mit der obigen Formel, welche 48,2 Proc. Cr_2O_3 verlangt, nicht harmonirt. Augenscheinlich beziehen sich die für Chromoxyd angegebenen Werthe auf Chromsäure. Da Er aber dieses nicht besonders hervorhebt, so dürfte einiger Zweifel an der Richtigkeit der Analyse und der daraus abgeleiteten Formel gestattet sein. *H.* — (2) J. pr. Chem. [2] 20, 105; Ber. 1879, 1727 (Corresp.). — (3) JB. f. 1878, 274.

der Vorsicht, daſs man die weitergehende Reduction zu Metall durch rechtzeitiges Löschen der Flamme verhindert. Das im Wasserstoffstrom erkaltete Chlorür wird nun in eine Lösung von Chlorammonium in Ammoniak (auf 25 g $CrCl_2$ etwa 90 g Salmiak und 0,5 l Salmiakgeist) gebracht, wobei sich das weiſse Chlorür unter beträchtlicher Wärmeentwicklung mit himmelblauer Farbe löst und fast gleichzeitig, so bald die ammoniakalische Lösung mit der Luft in Berührung kommt, eine rosen- bis carmoisinrothe hrystallinische Verbindung (vielleicht Roseochromchlorid) abscheidet. Die Oxydation vollendet man durch ein viertelstündiges Hindurchsaugen von Luft durch die Flüssigkeit, dann gieſst man in die dadurch schön blut- bis carmoisinroth gefärbte Flüssigkeit rasch das vierfache Volumen roher starker Salzsäure hinzu und unterhält das Ganze einige Minuten im Kochen, wobei sich reichlich das Chloropurpureochromchlorid als fast carminrothes Krystallpulver abscheidet, dessen Menge beim Stehen und Erkalten sich noch vermehrt. Nach dem Decantiren der erkalteten gelbgrün gefärbten Flüssigkeit, welche allem Anschein nach Luteochromchlorid (mit festem Jodkalium entsteht ein gelber krystallinischer Niederschlag von Luteochromjodid? mit Natriumquecksilberchlorid ein gelber glänzend krystallinischer Niederschlag von Luteochromquecksilberchlorid?) enthält, wird das rohe Purpureochromchlorid zuerst durch Behandeln mit einem Gemisch gleicher Vol. roher Salzsäure und Wasser von mitauskrystallisirtem Salmiak befreit, auf dem Filtrum mit einer gleich verdünnten Salzsäure gewaschen, dann durch Uebergieſsen mit heiſsem durch wenig Schwefelsäure angesäuertem Wasser gelöst, wieder durch starke Salzsäure abgeschieden, der Niederschlag mit etwas concentrirter Salzsäure gekocht, auf's Neue mit einem Gemisch von Salzsäure und Wasser, schlieſslich mit 90grädigem Weingeist gewaschen und bei gewöhnlicher Temperatur getrocknet. Das Chloropurpureochromchlorid läſst sich auch erhalten ohne vom Chromchlorür auszugehen, nur tritt es in diesem Falle bloſs als Nebenproduct auf, während als Hauptproduct das schon von Fremy (1) erhaltene und von Clève (2) näher untersuchte

(1) JB. f. 1858, 163. — (2) JB. f. 1870, 341.

Tetraminchlorid erhalten wird. Als Ausgangsmaterial dient das von Berzelius dargestellte carmoisinrothe Ammoniumchromchlorid, das man durch Einwirkung von roher Salzsäure (300 g vom spec. Gewicht 1,17) und Weingeist (60 bis 70 ccm) auf die concentrirte Lösung von dichroms. Ammonium (100 g), Zusatz von Salmiak (200 g), Verdampfen der grünen Lösung bis zur Trockene, Uebergiefsen der Masse nach 24 stündigem Stehen mit roher Salzsäure und wiederholtes Abdampfen bis zur Trockene als einen carmoisinrothen Salzkuchen erhält. Die gröblich zerkleinerte völlig trockene Masse wird in 1 l starker Ammoniakflüssigkeit eingetragen, nach 24 stündigem Stehen von dem ungelöst gebliebenen dunkelblau gefärbten Rückstande decantirt, letzterer in roher Salzsäure gelöst und wieder reichlich mit Ammoniak übersättigt, wobei sich jetzt alles löst. Zu den vereinigten ammoniakalischen Lösungen werden dann 4 l rohe Salzsäure, welche zuvor noch in der Kälte mit Clorwasserstoff gesättigt wurde (1), hinzugesetzt. Nach längerem Stehen hatte sich eine rothe Krystallschicht einer fast schwarzen Salmiakmasse abgeschieden. Dieselbe wird wiederholt mit halbverdünnter Salzsäure gewaschen, wobei der Salmiak sich löst, während das rothe Salzpulver zurückbleibt, das man auf dem Filter zuerst mit verdünnter Salzsäure, dann mit Weingeist wäscht und im Dunkeln an der Luft trocknet. Dasselbe besteht aus einem Gemenge von Chromammoniakchloriden. Wird es bei Lampenlicht mit kaltem Wasser behandelt, so löst sich zuerst nur das Tetraminchlorid mit dunkelcarmoisinrother Farbe auf, schliefslich erscheint das Waschwasser nur schwach gefärbt und enthält dann wesentlich Chloropurpureochromchlorid. Zur vollständigeren Trennung vereinigt man die ersteren Filtrate und schüttelt dieselben mit einer Lösung von Ammoniumsulfat, wobei die Tetraminchloridlösungen unter Abscheidung eines glänzenden grofskrystallinischen Niederschlags, aus dem neutralen Chlorosulfat bestehend, gefällt

(1) Die Anwendung einer stärkeren Säure als die gewöhnliche empfiehlt sich, da die Ausbeute eine gröfsere und die Gewinnung eine raschere ist.

werden. Die Filtrate dagegen, welche wesentlich das Purpureochromchlorid enthalten, werden durch Kieselflufssäure gefällt, und der glänzend krystallinische Niederschlag von Chlorpurpureochromsiliciumfluorid mit verdünnter reiner Salzsäure wieder in das Chlorochlorid verwandelt, das man durch Waschen mit Salzsäure und Weingeist ganz rein erhält. Eine andere Trennungsweise beruht darauf, dafs das Tetraminchlorid durch verdünnte Quecksilberchloridlösung nicht gefällt wird, das Chlorpurpureochromchlorid dagegen fast vollständig unter Bildung eines Doppelsalzes, das wieder leicht durch Salzsäure unter Abscheidung von Chloropurpureochlorid zersetzt wird. Mit Salzsäure gefällt, bildet das *Chloropurpureochromchlorid* ein rothes Krystallpulver, das an die analoge Kobaltverbindung erinnert, jedoch reiner roth, weniger violett als diese ist. Unter dem Mikroskop erscheint es in Octaëdern oder octaëderähnlichen Formen, bald mit der Combination $\bar{P}\infty . \infty P$ im Gleichgewicht, bald ∞P stark hervortretend. Nach dem Umkrystallisiren aus heifsem Wasser und langsamen Erkalten bildet es gröfsere prachtvoll carminrothe Krystalle. Sein spec. Gew. bezogen auf Wasser von 4° ist bei 15,5° = 1,687. Es ist wasserfrei; bei mäfsigem Erhitzen geht es unter Entweichen von Salmiak und Auftreten einer Verbrennungserscheinung geradezu in Chromoxyd über. In kaltem Wasser ist es schwer löslich (1 Thl. Salz braucht bei 16° etwa 154 Thl. Wasser zur Lösung). Die Lösung ist violettroth, in dickeren Schichten carminroth. Die kaltbereitete Lösung ist sehr wenig stabil, am Licht zersetzt sie sich schon nach 24 Stunden theilweise unter Abscheidung von grauem Chromoxydhydrat. Im Dunkeln erhält sie sich viel länger, verändert sich aber dafür allmählich zu Roseochromchlorid. Die schwachsaure Lösung ist dagegen viel beständiger. Die Lösung verträgt kurzes Kochen, doch wird stets ein Theil des Salzes in Roseochromchlorid verwandelt. In noch höherem Grade ist diefs beim Umkrystallisiren des Salzes der Fall, was aus folgenden Reactionen hervorgeht, welche sowohl die Chrom- wie Kobaltverbindungen zeigen. Die Gegenwart von Chloropurpureochlorid in der Mutterlauge des Chrom- resp. Kobaltsalzes ergiebt sich : dafs auf Zusatz von

1 Vol. concentrirter Salzsäure sofort, oder von 2 Vol. verdünnter Salzsäure nach kurzer Zeit Chloropurpureochromchlorid resp. Chloropurpureokobaltchlorid abgeschieden wird; dafs mit Platinchlorid ein bräunlicher aus verästelten spitzen Nadeln bestehender Niederschlag entsteht, welcher zwar demjenigen ganz unähnlich ist, welchen die kalt bereitete Lösung erzeugt, trotzdem aber die richtige Zusammensetzung des Chlorpurpureochromplatinchlorids besitzt; dafs ferner Kieselfluorwasserstoffsäure, wenn auch erst nach längerem Stehen und heftigem Schütteln und in modificirten Formen die Chlorofluorsilicate der Purpureochloride abscheidet. In beiden Fällen verhalten sich die Kobaltsalze ganz ähnlich, und für letztere hat Er sich auch durch directe Versuche überzeugt, dafs nur geringe Mengen von Roseochlorid nöthig sind, um die Platindoppelsalze sowie die Fluorsilicate in jenen anomalen Formen auftreten zu lassen. Dieselben geben somit einen indirecten Nachweis von dem Vorhandensein des Roseochlorids in der heifsbereiteten Lösung. Ein directer Beweis für die Anwesenheit der Roseochloride wird dadurch gegeben, dafs die Filtrate von den oben genannten anomal ausgebildeten Purpureoplatindoppelsalzen auf Zusatz von Weingeist einen seideglänzenden fast schneeweifsen Niederschlag von äufserst dünnen achtseitigen Tafeln, oder bei weniger vorsichtigem Zusatz des Weingeists einen chamois gefärbten Niederschlag geben, der sich erst allmählich absetzt, nach längerem Stehen aber in verhältnifsmäfsig grofse orangegelbe gerade abgeschnittene sechsseitige Prismen sich verwandelt, was dem Verhalten des reinen Roseochlorids genau entspricht. Ferner wird auf Zusatz von Magnesiumsulfat zu diesen Platinchloridfiltraten ein glänzender orangerother Niederschlag erhalten, welcher mit dem von Gibbs und Genth (1) aus dem normalen Roseokobaltsulfat mit Platinchlorid erhaltenen Sulfat $[10NH_3, Co_2]SO_4, PtCl_6$ identisch ist, und endlich giebt die Mutterlauge des Chlorpurpureochromchlorids mit Ferridcyankalium beim Schütteln sofort einen bräunlich gelben, glänzenden krystal-

(1) JB. f. 1857, 227.

linischen Niederschlag, der unter dem Mikroskop aus sechsseitigen augitähnlichen Prismen besteht und hierin vollständig dem Ferridcyanroseochrom gleicht. Aus allem diesem folgt, dafs man zur Darstellung von Chlorpurpureochromsalzen soweit thunlich kalt und frisch bereitete Lösungen des Chlorids verwenden mufs. Von weiteren Reactionen des Chlorpurpureochromchlorids sind noch folgende anzuführen. In Ammoniak löst es sich ohne tiefer gehende Zersetzung, erst bei längerem Kochen beginnt Chromoxydhydrat sich abzuscheiden; beim Erwärmen mit Natronlauge findet die Abscheidung des Chromoxydhydrats schneller statt. Durch unterchlorigsaures Natron wird es unter Stickstoffentwicklung völlig zersetzt. Aus seiner wässerigen Lösung wird es durch Salzsäure oder Bromwasserstoffsäure als Chlorid oder Bromid ausgefällt. Beim Schütteln mit festem Jodkalium oder einer sehr concentrirten Lösung desselben entsteht ein Niederschlag von Chlorojodid. Cyankalium ist in der Kälte ohne Wirkung, bei einigem Kochen wird sie gelb, wahrscheinlich durch Bildung von Chromidcyankalium. Salpetersäure fällt krystallinisches Chloronitrat, Kieselfluorwasserstoffsäure glänzend krystallinisches Chlorofluorsilicat, Platinchlorid und Natriumplatinbromid fällen einen krystallinischen Niederschlag von Chloropurpureochromplatinchlorid resp.-bromid, Quecksilberchlorid, Natriumquecksilberchlorid, Kaliumquecksilberbromid, Kaliumquecksilberjodid krystallinische Niederschläge der entsprechenden Quecksilberdoppelsalze. Unterschwefels. Natron, chroms. und dichroms. Kali, molybdäns. Ammoniak, phosphormolybdäns. Ammoniak, Pikrinsäure, oxals. Ammoniak geben gleichfalls Niederschläge. Ortho- und pyrophosphors. Natron, schwefels. Ammoniak, Kaliumgoldchlorid, Ferridcyankalium sind dagegen ohne fällende Wirkung. In allen diesen Reactionen gleicht das Chloropurpureochromchlorid dem entsprechenden Chloropurpureokobaltchlorid aufserordentlich, auch in dem Verhalten gegen Silbersalze, durch welche zunächst nur 4 Chloratome gefällt werden, tritt diese Aehnlichkeit hervor, nur in dem Verhalten gegen Reductionsmittel zeigen sich die beiden Salze ganz verschieden. Schwefelwasserstoff und Schwefelammonium wirken auf die Chromver-

bindung nicht ein, während die Kobaltverbindung unter Abscheidung von Schwefelkobalt zersetzt wird. Ferrocyankalium giebt mit dem Chromsalz Chloropurpureochromferrocyanid, mit dem Kobaltsalz findet dagegen eine weitergehende Zersetzung statt. Zum Schlufs giebt Er noch eine ausführliche Beschreibung der von Ihm dargestellten und genauer untersuchten Chloropurpureochromsalze. Wir heben hier folgendes hervor. *Chloropurpureochrombromid* (Cr_2, $10NH_3$)Cl_2, Br_4 bildet ein prachtvoll glänzendes carmoisinrothes Krystallpulver von 2,075 spec. Gewicht bei 13,8° bezogen auf Wasser von 4° (1). *Chloropurpureochromplatinchlorid* (Cr_2, $10NH_3$)Cl_6, $(PtCl_6)_2$ chamoisbrauner krystallinischer Niederschlag, der unter dem Mikroskop als Aggregate gelber rectangulärer Prismen durch ein brachydiagonales Doma zugeschärft erscheint. *Chloropurpureochromsiliciumfluorid* (Cr_2, $10NH_3$)Cl_6, $(SiF_6)_2$ glänzende rothe Krystallblättchen aus rhombischen Tafeln mit einem spitzen Winkel von ca. 73° bestehend. *Chloropurpureochromquecksilberchlorid* (Cr_2, $10NH_3$)Cl_2, Cl_4, $6HgCl_2$ schöner rosafarbiger aus deutlichen langen Nadeln bestehender Niederschlag. *Chloropurpureochromquecksilberbromid* [(Cr_2, $10 NH_3$)Cl_2]$_2$$Br_8$, $9HgBr_2$ feine etwas mehr violett gefärbte Nadeln. *Chloropurpureochromquecksilberjodid* (Cr_2, $10NH_3$)Cl_2, J_4, $4HgJ_2$ voluminöser chamois gefärbter Niederschlag von feinen Nadeln; wird durch kaltes Wasser unter Abscheidung von Quecksilberjodid zersetzt. Versetzt man zuerst die Chlorochloridlösung mit Jodkalium und dann erst mit Quecksilberjodidkalium, so entsteht ein lilarrother aus prachtvoll diamantglänzenden breiten Blättern bestehender unter dem Mikroskop als rhombische Tafeln von 96° erscheinender Niederschlag von der Zusammensetzung (Cr_2, $10NH_3$)Cl_2J_4, $2HgJ_2$. *Chlorpurpureochromnitrat* (Cr_2, $10NH_3$)Cl_2, $(NO_3)_4$ carminrother krystallinischer aus Octaëdern bestehender Niederschlag von 1,569 spec. Gewicht, bei 17,2° bezogen auf Wasser von 4°; es löst sich in 71 Thl. Wasser von 17,5°.

(1) Die Molekularvolumina der Chloropurpureochromsalze sind annähernd dieselben, wie die der Chloropurpureokobaltsalze, jedoch durchgehends ein wenig gröfser.

Chloropurpureochrompentasulfid (Cr_2, $10NH_3)Cl_2$, S_{10} wird auf Zusatz von mehrfach Schwefelammonium und Weingeist zu der wässerigen Lösung des Chlorochlorids als musivgoldähnlicher, aus rhombischen Tafeln von 67 bis 68° oder monoklinen Pyramiden bestehender Niederschlag erhalten. *Chloropurpureochromdithionat* (Cr, $10NH_3)Cl_2$, $(S_2O_6)_2$ carminrothe oft centimeterlange Nadeln. *Chloropurpureochromsulfate.* a) *Normales Salz* (Cr_2, $10NH_3)Cl_2$, $(SO_4)_2$ + $4H_2O$ wird aus dem durch Versetzen des Chlorochlorids mit Silbercarbonat gebildeten löslichen Chloropurpureochromcarbonat durch Sättigen mit verdünnter Schwefelsäure und Versetzen mit Weingeist in carminrothen langen Prismen abgeschieden. b) *Saures Salz* [(Cr_2, $10NH_3Cl_2]_2$, $SO_4(HSO_4)_6$ läfst sich wie das entsprechende Kobaltsalz durch Zusammenreiben des Chloropurpureochromchlorids mit concentrirter Schwefelsäure und Stehenlassen der concentrirten wässerigen Lösung in der Kälte in langen dicken Prismen erhalten. *Chloropurpureochromchromat* (Cr_2, $10NH_3)Cl_2$, $(CrO_4)_2$ ziegelrother, krystallinisch-körniger Niederschlag. *Chloropurpureochromoxalat* (Cr_2, $10NH_3)Cl_2$, $(C_2O_4)_2$ rechtwinkelige in der Farbe dem Chlorochlorid gleichende Prismen. *Chloropurpureochromferrocyanid* (Cr_2, $10NH_3)Cl_2$, $Fe(CN)_6$ + $4H_2O$ gelbrothe schön glänzende schlecht ausgebildete Krystalle, entsteht auf Zusatz von Weingeist zu den gemischten Lösungen des Chlorochlorids und Ferrocyankalium oder besser der Ferrocyanwasserstoffsäure.

A. Gorgeu (1) hat durch vorsichtiges und lang andauerndes Erhitzen von Mangannitrat in einem Glaskolben auf 155 bis 162° *krystallisirtes Manganhyperoxyd* dargestellt, welches alle Eigenschaften und Charaktere des *Polianits* besafs. Da Er nun auf keine andere Weise zu einem krystallisirten Manganhyperoxyd gelangte, da Er ferner nachgewiesen hat, dafs andere Nitrate, welche zugegen sind, die Abscheidung des Manganhyperoxyds in so reinem Zustand, wie dasselbe in der Natur vorkommt, nicht hindern, indem dieselben erst später oder wie

(1) Compt. rend. 88, 796; im Ausz. Jahrb. Min. 1879, 907.

das Eisennitrat früher zersetzt werden, so hält Er die Frage für erlaubt, ob nicht der Polianit und der *Pyrolusit* auf ähnliche Weise in der Natur entstanden seien.

S. U. Pickering (1) hat wie Fisher (2) die Producte näher untersucht, welche durch Einwirkung von *Salzsäure auf Manganhyperoxyd* erhalten werden, und ist dabei zu ganz andern Resultaten gelangt. Er findet, dafs aus einer Lösung von Manganhyperoxyd in kalter Salzsäure durch Wasser keine bestimmte Substanz gefällt wird; dafs dieselbe jedenfalls kein Manganhyperoxyd, sondern eine Mischung des Hyperoxyds mit dem Sesquioxyd in variablen Proportionen; dafs das Verhältnifs des gefällten Mangans zu dem als freies Chlor bestimmbaren Theil des Chlors in dem Manganperchlorid, aus dem es gefällt wird, nicht 1 : 2; dafs endlich das durch Einwirkung der Salzsäure entstehende höhere Chlorid nicht das Tetrachlorid $MnCl_4$, sondern wahrscheinlicher Mn_2Cl_6 ist. Bezüglich der Einzelheiten der sehr eingehenden Untersuchungen, wie Einflufs der Concentration der Säure, der Temperatur, Verhalten beim Hindurchleiten eines Luftstroms u. s. w. mufs auf das Original verwiesen werden.

F. Kefsler (3) hat die Zusammensetzung der *Uebermangansäure* und der Permanganate dadurch bestätigt, dafs Er die zur Oxydation verwendbaren Sauerstoffmengen einer Permanganatlösung und des aus einem bestimmten Volumen derselben nach vorhergegangener Reduction zu Manganoxydul wieder darstellbaren Manganhyperoxyds ermittelte. Es ergab sich hierbei hinlänglich genau das Verhältnifs 5 : 2. Diese Versuche sind insofern bemerkenswerth, als sie einen evidenten Beweis des Gesetzes der multiplen Proportionen liefern, ohne dazu einer Wägung oder der Kenntnifs eines Atomgewichts zu bedürfen.

J. A. Wanklyn und W. J. Cooper (4) besprechen die oxydirenden Wirkungen einer *alkalischen Kaliumpermanganatlösung* und machen darauf aufmerksam, dafs bei Temperaturen

(1) Chem. Soc. J. 35, 654; im Ausz. Pharm. J. Trans. [3] 9, 987. — (2) JB. f. 1878, 277. — (3) Ann. Phys. [2] 6, 640. — (4) Phil. Mag. [5] 7, 138.

wenig über 100° schon Sauerstoff entwickelt wird, indem in der alkalischen Lösung das Permanganat in Manganat übergeht. Sie zeigen ferner, dafs man diese Sauerstoffentwicklung durch Zusatz von etwas Manganhyperoxydhydrat verhindern kann.

E. Mills und J. J. Smith (1) haben die gegenseitige *Aequivalenz der Kobalt- und Nickelsalze* zu erforschen gesucht, indem Sie die in verschiedenen Verhältnissen gemischten Sulfate durch Natronlauge aus wässeriger Lösung theilweise fällten und die Zusammensetzung des Niederschlags ermittelten. Aus den sich ergebenden Resultaten leiten Sie dann Formeln für die Fällbarkeit des Nickel- und Kobaltsulfats ab. Im Allgemeinen zeigt sich, dafs bei gleichen Gewichten Kobalt- und Nickelsalz die Fällbarkeit durch Alkalien die gleiche ist.

Nach Th. Bayley (2) besitzen die durch unterchlorigsaure Salze in *Nickel- und Kobaltsalzen* entstehenden *schwarzen Oxyde* die Zusammensetzung Ni_8O_5 und Co_8O_5. Beim Kochen der Flüssigkeit, welche das Kobaltoxyd Co_8O_5 enthält, verliert es Sauerstoff und geht in die Verbindung $Co_{12}O_{19}$ über. Das Nickeloxyd Ni_8O_5 scheint dagegen kein solches intermediäres complexes Oxyd zu bilden, obgleich die Bildung des Oxyds Ni_3O_8 im Verlauf des Processes wahrscheinlich ist. Die Oxyde Co_8O_5 und $Co_{12}O_{19}$ scheinen eine schwache Rothgluth noch ertragen zu können; von dem Oxyduloxyd Co_3O_4 unterscheiden sie sich durch eine unbedeutende Farbendifferenz. Co_8O_5 bildet folgende Hydrate :

$Co_8O_5 . 4 H_2O$ (über Schwefelsäure getrocknet),
$Co_8O_5 , 3 H_2O$ (bei 100° getrocknet),
$Co_8O_5 , 2 H_2O$ („ 138° „)

und wahrscheinlich

Co_8O_5 , H_2O (bei 300° getrocknet).

Die Nickelverbindung Ni_8O_5 zersetzt sich schon im feuchten Zustand beim Waschen mit Wasser. Bei einem Versuch wurde

(1) Lond. R. Soc. Proc. 29, 181; Chem. News 40, 15. — (2) Chem. News 39, 81.

einmal die Verbindung Ni_6O_{11}, $9H_2O$ erhalten. Behandelt man Co_3O_5, $4H_2O$ in der Kälte mit verdünnter Salpetersäure, so löst sich ein Theil unter Sauerstoffentwicklung, während ein anderer ungelöst bleibt.

E. Lippmann und G. Vortmann (1) haben durch Zusammenbringen einer alkoholischen Lösung von Kobalt- oder Nickelchlorür mit Anilin, Toluidin und Xylidin krystallisirbare Doppelverbindungen dargestellt. Das *Kobaltchlorürdoppelsalz mit Anilin* $CoCl_2$, $2C_6H_5NH_2 + 2C_2H_6O$ scheidet sich in blafsrothen Blättchen aus, welche Alkohol an der Stelle des Krystallwassers enthalten und beim Trocknen in ein blaues alkoholfreies Salz übergehen. *Nickelchlorür-Anilin* $NiCl_2$, $2C_6H_5NH_2 + 2C_2H_6O$ fällt als apfelgrüner Niederschlag aus, der beim Trocknen in ein gelbgrünes Salz übergeht. *Kobaltchlorür-p-Toluidin* $CoCl_2 . 2C_7H_7NH_2$ krystallisirt in glänzenden alkoholfreien blauen Nadeln; *Nickelchlorür-p-Toluidin* $NiCl_2 . 2C_7H_7NH_2 + 2C_2H_6O$ grünes Salz, alkoholhaltig. *Kobaltchlorür-Xylidin* $CoCl_2 . 2C_8H_9NH_2$ hellblaue kleine Nädelchen.

S. M. Jörgensen (2) hat im weiteren Verlauf Seiner Untersuchungen über die Chemie der *Kobaltammoniakverbindungen* die den früher (3) erwähnten Chloropurpureokobaltsalzen analogen *Bromopurpureokobaltsalze* näher beschrieben. Das *Bromopurpureokobaltbromid* $[(Co_2, 10NH_3)Br_2] . Br_4$ bildet sich in ähnlicher Weise wie die entsprechende Chlorverbindung, indem man kohlens. Kobaltoxydul in überschüssiger Bromwasserstoffsäure löst, von etwa vorhandenem Kobaltoxydhydrat abfiltrirt, das Filtrat stark mit Ammoniak übersättigt und ohne Rücksicht auf das sich hierbei abscheidende, wahrscheinlich aus $CoBr_2$, $6NH_3$ bestehende blafsrothe Krystallpulver Luft durch die Flüssigkeit leitet, bis dieselbe kirschroth geworden ist und das erwähnte blafsrothe Krystallpulver sich grofsentheils gelöst hat. Hierauf wird filtrirt, der ungelöste Rückstand nach dem Auf-

(1) Wien. Acad. Ber. (2. Abth.) 78, 596. — (2) J. pr. Chem. [2] 19, 49. — (3) JB. f. 1878, 278.

lösen in Bromwasserstoffsäure zu einer nächsten Darstellung verwendet, das oxydirte Filtrat aber mit Bromwasserstoff stark übersättigt und dann ohne Rücksicht auf sich abscheidendes Roseokobaltbromid ein paar Stunden auf dem Wasserbade erhitzt, wobei sich fast alles Purpureokobaltbromid abscheidet. Die Flüssigkeit wird noch heiſs filtrirt, sie enthält Bromammonium und Luteokobaltbromid, welches sich beim Erkalten groſsentheils abscheidet. Das Purpureobromid wird auf dem Filter mit kaltem Wasser gewaschen, bis die Waschflüssigkeit rein blauviolett erscheint, dann mit 90grädigem Alkohol. Es ist fast chemisch rein, kann aber durch Einflieſsenlassen der kalt gesättigten Lösung in mäſsig verdünnte Bromwasserstoffsäure, wo es sich vollständig abscheidet, oder durch Auflösen auf dem Filtrum in fast siedendem mit einigen Tropfen verdünnter Schwefelsäure angesäuertem Wasser, Einfiltriren der Lösung in eiskalte concentrirte Bromwasserstoffsäure, Erhitzen des Niederschlags mit der Flüssigkeit auf dem Wasserbade, Waschen mit verdünnter Bromwasserstoffsäure, zuletzt mit 90grädigem Alkohol vollends gereinigt werden. Schneller läſst sich das Purpureobromid nach zwei andern Methoden erhalten. Entweder löst man gewöhnliches Roseokobaltsulfat in heiſsem Wasser unter Zusatz von wenig Bromwasserstoffsäure oder noch besser in Ammoniak auf, versetzt die Lösung mit viel überschüssiger concentrirter Bromwasserstoffsäure und erhitzt längere Zeit auf dem Wasserbade, wobei sich das Purpureobromid abscheidet, oder man zersetzt das Purpureochlorid mit frisch gefälltem Silberoxyd und übersättigt das in Lösung gegangene Roseokobalthydrat mit Bromwasserstoffsäure, erhitzt und reinigt das abgeschiedene Purpureobromid in der oben angegebenen Weise. Das Bromopurpureokobaltbromid bildet ein blauviolettes Krystallpulver von mikroskopischen Octaëdern, welche Dichroismus zeigen, parallel der Octaëderaxe violett, senkrecht darauf gelblichroth. Aus heiſsem, mit wenig Bromwasserstoff angesäuertem Wasser läſst es sich umkrystallisiren und bildet dann gröſsere dunkelviolette fast schwarze Octaëder. Dabei darf das Salz nur möglichst kurze Zeit dem Einfluſs des heiſsen Wassers aus-

gesetzt bleiben, da die schwachsaure Lösung noch leichter als die des Chlorpureochlorids durch Erhitzen in Roseosalz zersetzt wird. Sein spec. Gew. bei 17,8° ist gleich 2,483 bezogen auf Wasser von 4°, das lufttrockene Salz verliert bei 100° nur Spuren hygroskopischen Wassers. Beim Erhitzen schmilzt die Verbindung zu einer blauen Masse. Sie löst sich weit schwieriger in Wasser als das Chlorochlorid, mit blauvioletter Farbe. Bei 16° braucht sie etwa 530 Thl. Wasser zur Lösung. In Weingeist, Bromammonium- und Bromkaliumlösung ist das Salz unlöslich, ebenso in wässeriger Bromwasserstoffsäure, von welcher schon ein halbes Volumen genügt, um das Salz aus seiner wässerigen Lösung abzuscheiden. Behandelt man dagegen das Salz vorher mit kalter verdünnter Schwefelsäure und dann mit Wasser, so erhält man eine erheblich concentrirtere Lösung. Die kalt und frisch bereitete Lösung zeigt folgendes Verhalten gegen Reagentien. Verdünnte Salpetersäure scheidet sogleich violett gefärbtes krystallinisches Bromonitrat, Salzsäure ebenso das Bromochlorid ab. Beim Schütteln mit festem Jodkalium bildet sich graubraunes Bromjodid. Natriumquecksilberchlorid, Kaliumquecksilberbromid geben krystallinische aus langen Nadeln bestehende Niederschläge, Kaliumquecksilberjodid fällt nur spärlich und erst nach langem Stehen. Platinchlorid giebt sofort einen graubraunen, Natriumplatinbromid einen rothbraunen grofskrystallinischen Niederschlag von Bromopurpureokobaltplatinchlorid resp. -bromid. Chroms. Kali fällt braunes Bromopurpureokobaltchromat, diphosphorpentamolybdäns. Ammoniak scheidet violette Krytallblättchen, überschüssige Pikrinsäure kleine schmutzig gelbe sternförmige Nadeln aus. Ferrocyankalium und Schwefelammonium verhält sich wie gegen das Chlorpurpureochlorid. Mit frisch gefälltem Silberoxyd oder Carbonat geschüttelt wird es sofort in Roseokobalthydrat resp. -carbonat verwandelt; auch Silbernitrat scheidet bald, beim Erwärmen sogleich alles Brom als Bromsilber ab und liefert Roseonitrat. Mit überschüssigem Chlorsilber geschüttelt werden nur die vier extraradikalen Bromatome durch Chlor ersetzt. *Bromopurpureokobaltchlorid* $(Co_2, 10NH_3)Br_2 . Cl_4$ läfst sich beim Ein-

filtriren der Lösung des Bromobromids in kalte starke Salzsäure und Waschen des gebildeten Niederschlags zuerst mit Salzsäure, dann mit Weingeist erhalten. Es bildet mikroskopische Octaëder wie das Bromobromid, welche aus heifsem Wasser umkrystallisirt in gröfseren dunkelvioletten Exemplaren erhalten werden. Sein spec. Gew. bei 16° ist gleich 2,095 bezogen auf Wasser von 4°, das lufttrockene Salz ist wasserfrei. Es löst sich ziemlich schwierig, jedoch leichter als das Bromid, in kaltem Wasser. In verdünnter Chlorwasserstoffsäure und in Weingeist ist es ganz unlöslich. Die wässerige Lösung scheidet mit Bromwasserstoffsäure versetzt sofort Bromopurpureobromid ab. Wegen seiner gröfseren Löslichkeit lassen sich mehrere Reactionen ausführen, welche bei der Bromidlösung nicht mehr eintreten. So giebt Siliciumfluorwasserstoff einen glänzenden Niederschlag von Bromopurpureokobaltsiliciumfluorid, oxals. Ammoniak, dithions. Natron, dichroms. Kali violette Nadeln entsprechender Bromopurpureosalze; auch Kaliumquecksilberjodid scheidet beim Stehen reichlichere Mengen brauner glänzender Nadeln aus, als diefs bei der Bromidlösung der Fall ist. *Bromopurpureokobalt-Quecksilberchlorid* $[(Co_2, 10 NH_3)Br_2]Cl_4 . 6 HgCl_2$ wird in schönen violetten wasserfreien Nadeln von obiger Zusammensetzung beim Einfliefsenlassen der lauwarmen Lösung des Bromonitrats in eine kalte Lösung von überschüssigem Natriumquecksilberchlorid erhalten. Versucht man dagegen die Verbindung aus dem Bromobromid darzustellen, so erhält man zwar auch Salze, welche auf 2 At. Co 6 At. Hg enthalten, aber das Verhältnifs zwischen Chlor und Brom variirt erheblich je nach den Darstellungsbedingungen. Filtrirt man die Bromobromidlösung in überschüssiges Natriumquecksilberchlorid, so erhält man violette Krystalle von der Zusammensetzung $(Co_2, 10 NH_3)Br_2 . Hg_6Cl_{15}Br$; wendet man überschüssiges Quecksilberchlorid (8 Mol.) an, so hat das Salz die Zusammensetzung $(Co_2, 10 NH_3)Br_2 . Hg_6Cl_{14}Br_2$. Wendet man weniger Quecksilberchlorid (4 Mol.) an, so besitzen die ziemlich grofsen dunkelvioletten Nadeln die Zusammensetzung $(Co_2, 10 NH_3)Br_2 . Hg_9Cl_{9^1/_4} Br_{8^3/_4}$ oder bei noch weniger Quecksilberchlorid (3 Mol.) $(Co_2, 10 NH_3)Br_2 . Hg_6Cl_{6^1/_2}Br_{9^1/_2}$. *Brompur-*

purpureokobalt-Quecksilberbromid $[(Co_2, 10 NH_3)Br_2] . Br_4 . 6 HgBr_2$ wird beim Fällen der Bromobromidlösung mit Kaliumquecksilberbromid in seideglänzenden lilafarbenen langen Nadeln erhalten. Ist leichter löslich als das Chloriddoppelsalz. *Bromopurpureokobalt-Platinchlorid* $(Co_2, 10 NH_3)Br_2 . 2 PtCl_6$ wird durch Fällen der kalt gesättigten Lösung des Bromochlorids oder Bromonitrats mit Platinchlorid als havannabrauner oder graubrauner krystallinischer, in kaltem Wasser fast unlöslicher Niederschlag erhalten. *Bromopurpureokobalt-Platinbromid* $(Co_2, 10 NH_3)Br_2 . 2 PtBr_6$ wird wie die vorhergehende Verbindung aus dem Bromobromid mittelst Natriumplatinbromid erhalten; ein schön rothbrauner glänzender krystallinischer schwer löslicher Niederschlag. *Bromopurpureokobalt-Siliciumfluorid* $(Co_2, 10 NH_3)Br_2 . 2 SiF_6$ bildet sich beim Einfiltriren der Lösung des Bromonitrats oder -chlorids in kalte ziemlich starke Kieselflufssäure als prachtvoller dunkelvioletter Niederschlag aus stark glänzenden, oft millimetergrofsen rhombischen Tafeln von 73° bestehend. Es zeigt Dichroïsmus, parallel der langen Diagonale violett, senkrecht darauf röthlichgelb. In kaltem Wasser ist es schwer, in Weingeist gar nicht löslich. Mit kalter verdünnter Salpetersäure zusammengerieben wird es in Bromonitrat, mit kalter verdünnter Salzsäure in Bromochlorid verwandelt. *Bromopurpureokobaltnitrat* $(Co_2, 10 NH_3)Br_2 . (NO_3)_4$ entsteht in derselben Weise durch Eingiefsen der unter Zusatz von einigen Tropfen Schwefelsäure, welche die Auflösung sehr erleichtert, dargestellten Lösung des Bromobromids in kalte mäfsig starke Salpetersäure als blauviolettes Krystallpulver, welches durch Waschen mit Salpetersäure, später mit Weingeist, rein erhalten wird. Es ist in verdünnter Salpetersäure und Weingeist ganz unlöslich, in Wasser leichter löslich als das Bromobromid, etwas schwieriger als das Bromochlorid. Es läfst sich aus heifsem salpetersäurehaltigem Wasser umkrystallisiren, und kann dann in gröfseren dunkelvioletten Octaëdern vom spec. Gew. 1,956 bei 17,1° bezogen auf Wasser von 4° erhalten werden. Gegen Reagentien verhält es sich wie die andern Bromopurpureosalze. *Bromopurpureokobaltdithionat* $(Co_2, 10 NH_3)Br_2 . (S_2O_6)_2$ scheidet sich auf Zusatz der

Lösung des Bromochlorids oder -nitrats in eine kalte Lösung von unterschwefels. Natron in schönen glänzenden violetten vier- oder sechsseitigen Prismen ab. *Bromopurpureokobaltsulfat* (Co_2, $10\,NH_3)Br_2 . (SO_4)_2$ wird am leichtesten aus dem Bromochlorid erhalten, welches beim Zerreiben mit 12 bis 14 Mol. concentrirter Schwefelsäure in der Kälte fast alles Chlor als Chlorwasserstoff abscheidet. Verdünnt man nach der Zersetzung mit wenig Wasser, so erstarrt die schnell filtrirte Flüssigkeit zu einem Magma von blauvioletten Nadeln des sauren Salzes, welches sich jedoch, weil durch Wasser zersetzbar, nicht rein erhalten läſst. Man verdünnt daher am besten die Flüssigkeit mit viel Wasser und fällt das normale Sulfat mit Weingeist als blauvioletten, unter dem Mikroskop kaum Spuren von Krystallisation zeigenden Niederschlag aus. Wird dieser Niederschlag mit heiſsem schwefelsäurehaltigem Wasser behandelt, so lassen sich beim Stehen bald kleine tief violette fast schwarze Octaëder des wasserfreien Bromosulfats, bald besonders bei niederer Temperatur gröſsere dunkelviolette, an der Luft rasch verwitternde Krystalle eines 6 Mol. Krystallwasser haltenden Salzes, bald ein Gemisch von beiden. erhalten. Aus dem Bromobromid läſst es sich viel schwieriger erhalten, da beim Zerreiben mit Schwefelsäure auſser Bromwasserstoff auch noch Brom abgeschieden wird, welches sich mit dem gebildeten Sulfat zu einem braunrothen schwerlöslichen Perbromid vereinigt, das man auch durch Zusatz einer Lösung von Brom in Bromkalium zu der Lösung des Sulfats in Schwefelsäure in rothbraunen glänzenden dünnen Blättchen erhalten kann. Auch Jod in Jodkalium giebt einen groſskrystallinischen, schwarzen glänzenden aus rectangulären Tafeln bestehenden Niederschlag, welcher eine dem entsprechenden Chlorosalz analoge Zusammensetzung zu besitzen scheint. *Bromopurpureokobaltchromat* (Co_2, $10\,NH_3)Br_2 . (CrO_4)_2$ scheidet sich auf Zusatz von neutralem Kaliumchromat zu der Lösung irgend eines Bromosalzes als havannabraunes Krystallpulver ab, das unter dem Mikroskop aus kleinen Krystallkörnern, häufig zu sechsstrahligen Aggregaten vereinigt, besteht. *Bromopurpureokobaltoxalat* (Co_2, $10\,NH_3)Br_2 . (C_2O_4)_2$ läſst sich auf ähnliche

Weise in schönen millimeterlangen violetten, in Wasser fast ganz unlöslichen Nadeln erhalten, die unter dem Mikroskop als rectanguläre Prismen von deutlichem Dichroïsmus erscheinen. Zum Schluſs macht Er noch auf ein eigenthümliches Verhältniſs der Molekularvolumina der Chloro- und Brompurpureokobaltsalze aufmerksam. Während der Unterschied im Molekularvolumen des radikalen Chlors und Broms so gering ist, daſs er innerhalb der Versuchsfehler fällt, ist dagegen bei dem extraradikalen Chlor und Brom ein erheblicher Unterschied und zwar in derselben Richtung, wie die gewöhnliche Differenz zwischen den Molekularvolumina fester Metallchloride und -bromide nachzuweisen.

F. Selmi (1) hat gefunden, daſs *Zink* aus weingeistigen Lösungen von *Phosphor* oder aus wässerigen von *Phosphorwasserstoff, Schwefelwasserstoff* oder von *Eisensalzen* geringe Mengen dieser Körper auf sich niederschlägt und sehr hartnäckig zurückhält. Das in phosphorhaltenden Lösungen aufbewahrte Zink giebt an Wasser, Alkohol und Aether nichts ab, erst Schwefelkohlenstoff und theilweise Chloroform nimmt Phosphor auf. Im Kohlensäurestrom auf 140° erhitzt verliert es nichts, wohl aber beim Schütteln mit Wasser und Luft bei gewöhnlicher Temperatur. Seine Versuche zeigen ferner, daſs das auf diese Weise bekleidete Zink unter sonst gleichen Umständen mehr Wasserstoff entwickelt als das nicht veränderte. Auch Lösungen von unterphosphoriger Säure können das Zink in ähnlicher Weise verändern. Er glaubt, daſs es sich hierbei nur um eine Oberflächenanziehung, nicht um eine eigentliche chemische Verbindung handele.

W. Demel (2) hat durch Auflösung von Zinkoxyd in Phosphorsäure und Concentration der Lösung groſse wasserhelle Krystalle von *zweifach saurem Zinkphosphat* $ZnH_4(PO_4)_2 + 2H_2O$ dargestellt. Die Krystalle gehören nach den Messungen von

(1) Ber. 1879, 188 (Corresp.). — (2) Ber. 1879, 1171.

Ditscheiner dem triklinen System an. Von Alkohol und Aether werden dieselben nicht verändert. Mit Wasser übergossen zersetzen sie sich, indem Phosphorsäure in Lösung geht und ein weifses krystallinisches Pulver sich ausscheidet, dessen Zusammensetzung der Formel $10 ZnO, 4 P_2O_5, 10 H_2O$ entspricht und welches möglicherweise aus einem Gemenge verschiedener Phosphate des Zinks besteht.

Derselbe (1) hat ferner auch die *Arseniate des Zinks und Cadmiums* näher untersucht. Durch Auflösen von Zinkoxyd in Arsensäure und Abdampfen zur Syrupsconsistenz scheidet sich nach längerem Stehen eine aus kleinen Tafeln bestehende Krystallkruste aus, während die Mutterlauge bei fortgesetztem Eindampfen eine reichliche Ausscheidung von kleinen weifsen Nadeln liefert. Beide Producte, durch Waschen mit Aether gereinigt, bestehen aus dem *einfach-sauren Zinkarseniat* $ZnH(AsO_4) + H_2O$. Durch Behandlung mit kaltem oder heifsem Wasser wird es verändert, indem es Arsensäure an das Wasser abgiebt und in ein neues *krystallinisches Salz* von der Formel $10 ZnO, 4 As_2O_5, 10 H_2O$ übergeht. Wird die salzsaure Lösung der beiden Salze mit Alkalien gefällt, so erhält man einen weifsen voluminösen Niederschlag von *neutralem Zinkarseniat* $Zn_3(AsO_4)_2 + 3 H_2O$, das schon Salkowski (2) durch Fällen einer Zinkvitriollösung mit Natriumarseniat erhalten hat. Ganz analoge Verbindungen konnte Er auch aus kohlens. Cadmium und Arsensäure erhalten. Das *einfach-saure Cadmiumarseniat* $CdHAsO_4 + H_2O$ bildet feine weifse stark glänzende Nadeln, welche durch Wasser in die ein weifses krystallinisches Pulver bildende Verbindung $10 CdO, 4 As_2O_5 + 10 H_2O$ übergehen. Die salzs. Lösung des einfach sauren Salzes giebt mit Alkalien gleichfalls einen weifsen voluminösen Niederschlag von *neutralem Cadmiumarseniat*.

H. Salkowski (3) bemerkt dazu, dafs Er Arseniate des

(1) Ber. 1879, 1279. — (2) JB. f. 1868, 234. — (3) Ber. 1879, 1446.

Zinks von der Zusammensetzung 5 ZnO, 2 As_2O_5 + 5 H_2O (die Verdopplung der Formel hält Er für nicht erforderlich) schon früher dargestellt und beschrieben habe. Auch ein saures Arseniat $ZnHAsO_4$ + H_2O habe Er damals schon in Händen gehabt (1). Er macht ferner noch Mittheilung über damals ausgeführte Versuche zur Darstellung der den Metaphosphaten analog zusammengesetzten *Metaarseniaten* (2). Es ist Ihm auch gelungen, durch Eindampfen theils der Oxyde (Zn), theils der Chloride (Ba, Sr, Ca, Cd, Cu), theils der Nitrate (Ag), theils der Arseniate (Zn, Cd, Cu, Ag) mit Arsensäure und schliesſsliches Erhitzen bis auf 200° in Wasser unlösliche oder schwerlösliche Verbindungen darzustellen, welche in ihrer Zusammensetzung nahezu der Formel $\overset{''}{R}O$, As_2O_5 entsprachen. Versuche, eine in diesen Salzen enthaltene eigenthümliche Modification der Arsensäure nachzuweisen, blieben jedoch ohne entscheidendes Resultat.

G. Wiedemann (3) wendet sich, gestützt auf frühere und neuere eigene Versuche, gegen die von Schützenberger (4) ausgesprochene Annahme, wonach das aus essigsaurer Kupferoxydlösung ausgeschiedene *Kupfer* eine *allotrope Modification* sein soll. Der Niederschlag besteht nach den Analysen von Wiedemann aus einer, genau dem elektrolytischen Gesetz folgenden Menge Kupfer, welchem bis zu 35 Proc. CuO beigemengt sind.

P. Schützenberger (5) hält dagegen Seine frühere Ansicht (6) von einer *allotropischen Modification des Kupfers* aufrecht und begründet dieselbe durch die beim Aufbewahren oder Erwärmen ohne Gewichtsveränderung sich vollziehende Umwandlung in die gewöhnliche Modification des Kupfers.

(1) Demel erkennt in einer Bemerkung, Ber. 1879, 1949, die Priorität von Salkowski an. — (2) Vgl. Setterberg, Berzelius JB. f. 1847, 206; Hurtzig und Geuther, JB. f. 1859, 185. — (3) Ann. Phys. [2] 6, 81. — (4) Vgl. JB. f. 1878, 284. — (5) Bull. soc. chim. [2] 31, 291. — (6) JB. f. 1878, 284.

G. S. Johnson (1) hat Seine (2) Beobachtungen über die *Occlusion des Wasserstoffs im Kupfer* jetzt ausführlicher mitgetheilt.

W. Weber (3) empfiehlt zur Bereitung von *Aetzstiften aus Kupfersulfat,* entwässerten Kupfervitriol in passende Hülsen von Papier einzufüllen und diese in ein Stück feuchter Leinwand einzurollen. Nach einigen Stunden hat das Kupfersulfat wieder sein Krystallwasser aufgenommen und dadurch die nöthige Härte und Festigkeit erlangt.

M. Rosenfeld (4) ist es gelungen, durch Anwendung von Eisessig als Waschmittel ganz reines *Kupferchlorür* zu erhalten. Das nach Wöhler's Vorschrift (5) durch Einleiten von schwefliger Säure in eine Lösung von Kupfervitriol und Kochsalz erhaltene Chlorür wird abgesaugt, zuerst mit wässeriger schwefliger Säure hierauf mit Eisessig gewaschen, bis es ganz weiſs erscheint. Das Präparat wird hierauf zwischen Filtrirpapier gepreſst und dann im Wasserbade oder durch Liegen an einem warmen Ort getrocknet. Man erhält so ein rein weiſses, aus kleinen farblosen Tetraëdern bestehendes Pulver, welches an der Luft und im directen Sonnenlicht tagelang liegen kann, ohne seine Farbe zu verändern. Entgegen der gewöhnlichen Annahme fand Er, daſs Kupferchlorür von concentrirter Schwefelsäure in der Kälte gar nicht, in der Hitze nur wenig angegriffen wird. Eigenthümlich ist sein Verhalten gegen verdünnte Salpetersäure. Bei Lichtabschluſs wird es von derselben gar nicht verändert, dem Licht ausgesetzt werden die Krystalle jedoch schnell schwarz und kupferglänzend; auch unter verdünnter Schwefelsäure wird es lichtempfindlich, aber bei weitem nicht so sehr, wie unter Salpetersäure. Diese Thatsache steht gewissermaſsen im Widerspruch mit der Beobachtung von Wöhler, nach welcher die Lichtempfindlichkeit des Kupferchlorürs von dem Ausschluſs des Sauerstoffs abhängig gemacht wird. Mit Kupfer-

(1) Chem. Soc. J. **35**, 232. — (2) JB. f. 1878, 286. — (3) Arch. Pharm. [3] **14**, 160. — (4) Ber. 1879, 954. — (5) JB. f. 1864, 277.

chlorür gemengtes *Kaliumchlorat* giebt sehr leicht und rasch seinen Sauerstoff ab. Schon 2 Proc. Cu_2Cl_2 drücken die Zersetzungstemperatur des Chlorats sehr merklich herab. Bei Gegenwart größerer Mengen von Kupferchlorür geht die Zersetzung stürmisch jedoch ohne Explosion vor sich, und einmal eingeleitet setzt sich die Entwicklung des Sauerstoffs ohne weiteres Erhitzen eine Zeit lang fort. Er hat ferner die durch Kaliumchromat in einer Lösung des Kupferchlorürs in unterschwefligs. Natron oder Chlornatrium entstehenden Niederschläge näher untersucht. In der Lösung des Kupferchlorürs in Natriumhyposulfit bildet sich erst nach einiger Zeit ein dunkelbrauner Niederschlag, welcher die Zusammensetzung $CuCr_6O_{12} + 12 H_2O$ besitzt, und als eine Verbindung des von Ed. Donath (2) durch Einwirkung von Kaliumdichromat auf Natriumhyposulfit erhaltenen *Chromsuperoxydhydrats* $H_2Cr_4O_9$ mit Chromoxyd, worin die zwei H-Atome des ersteren durch ein Kupferatom ersetzt sind, zu bestehen scheint. In einer Lösung des Kupferchlorürs in Chlornatrium entsteht auf Zusatz von Kaliumdichromat sofort ein schwarzer dichter Niederschlag, der in kurzer Zeit aber gelbgrün wird; derselbe hat die Zusammensetzung $Cu_6Cr_3O_{12} + 9 H_2O = CrO_3 . Cr_2O_3 . 6 CuO + 9 H_2O$. Er ist in Wasser gänzlich unlöslich, leicht dagegen in verdünnten Mineralsäuren.

B. van der Meulen (1) hat durch Mischen der Lösungen von Kaliumnitrit und Kupfersulfat unter Zusatz von Alkohol ein krystallinisches *basisches Kupfernitrit* $Cu(NO_2)_2 . 3 Cu(OH)_2$ erhalten. Bei der obigen Darstellungsweise wird Kaliumsulfat und Kupferoxydhydrat niedergeschlagen, während das Kupfernitrit im Alkohol gelöst bleibt. Durch Verdunsten des Alkohols bei gewöhnlicher Temperatur scheidet sich das Nitrit in federartig gruppirten Krystallnädelchen ab. Es ist beständig bei gewöhnlicher Temperatur, in Wasser und Alkohol sehr wenig, in verdünnten Säuren und Ammoniak leicht löslich. Langes Kochen mit Wasser zersetzt das Salz.

(1) Ber. 1879, 758. — (2) Zeitschr. anal. Chem. 1879, 78; Hintz, JB. f. 1878, 268.

J. Y. McLellan (1) macht einige Angaben über die Einwirkung des *Ammoniaks auf Messing*. Er findet es auffallend (!) dafs, wenn Messingfeile mit Ammoniak übergossen wird, zuerst eine blaue Lösung entsteht, welche im verschlossenen Glas bei längerem Stehen entfärbt wird, beim Oeffnen des Stöpsels aber wieder zum Vorschein kommt. Nach Ihm soll nicht blofs Luft, sondern auch Kohlensäure (?) die Umwandlung bewirken.

O. Seidel (2) hat einige Salze des schon von Fremy (3) als Säure betrachteten *Bleihyperoxyds* näher untersucht. Am besten läfst sich das *bleisaure Kali* erhalten, indem man Kalihydrat mit sehr wenig Wasser in einem Silbertiegel schmilzt und reines Bleihyperoxyd in kleinen Portionen einträgt, wobei es sich vollständig zu einer grünen Schmelze auflöst. Die von Fremy beobachtete Abscheidung von gelbem Oxyd findet nur bei starkem Erhitzen oder Anwendung von ganz wasserfreiem Alkalihydrat statt. Die Schmelze in wenig Wasser gelöst, scheidet beim Verdunsten wohlausgebildete farblose und durchsichtige Kryställchen (nach einer Messung von Klien quadratische Combinationen eines Octaëders von 104°32′ Endkanten- und 119°52′ Seitenkantenwinkel mit dem erstern stumpfen Octaëder; aufserdem tritt das Prisma erster und zweiter Ordnung sowie die Endfläche auf. Axenverhältnifs a : c = 1 : 1,2216) ab, bis zu 6 mm Länge, welche die von Fremy angegebene Zusammensetzung : $PbO_3K_2 + 3H_2O$ besitzen. Die Krystalle sind nicht zerfliefslich, verwittern im Gegentheil sehr rasch und bräunen sich durch Ausscheidung von Bleihyperoxyd; auch durch Wasser werden sie in gleicher Weise zersetzt, in nicht zu verdünnter Kalilauge sind sie unverändert löslich. In ähnlicher Weise läfst sich auch das *Natriumsalz* als feines Krystallpulver erhalten, dem jedoch stets Natriumcarbonat anhaftet, so dafs seine Zusammensetzung nicht festgestellt werden konnte. Verbindungen der Bleisäure mit den in Kalihydrat löslichen Oxyden konnten nicht erhalten werden. Bringt man z. B. zu einer Lösung von bleisaurem Kali

(1) Chem. News 40, 286. — (2) J. pr. Chem. [2] 20, 200. — (3) Ann. chim. phys. [3] 12, 490 (1844).

Zinnoxyd-Kali, so findet keine Fällung statt oder es krystallisirt bei starker Concentration nach einiger Zeit bleis. Kali heraus. Kocht man die alkalischen Lösungen der Bleisäure mit den in Alkalien löslichen Oxyden (Thonerde, Zinkoxyd, Bleioxyd) im festen Zustande und in geringem Ueberschufs, so wird alle Bleisäure als Bleihyperoxyd gefällt, während diese Oxyde in Lösung gehen. Kocht man dagegen die Lösung von bleis. Kali mit in Kali unlöslichen Oxyden, wie Kalk, Baryt, Magnesia, so verbindet sich die Bleisäure mit den Oxyden zu unlöslichen bleisauren Salzen, welche braune oder graue Pulver bilden. Ein *bleisaures Bleioxyd* wird beim Vermischen der concentrirten alkalischen Lösungen von bleis. Kali und Bleioxyd als rother körniger Niederschlag von der Zusammensetzung $Pb_3O_8 + 3H_2O$ ausgeschieden. Derselbe ist somit nicht, wie Fremy angiebt, ein Hydrat der Mennige oder das Bleisalz der Orthobleisäure $Pb(OH)_4$, sondern Bleisesquioxyd, oder als Bleisalz der Metableisäure $PbO(OH)_2$ aufzufassen. Das auf diese Weise erhaltene bleisaure Bleioxyd ist verschieden von dem von Winkelblech (1) und Hausmann (2) durch Einwirkung von unterchlorigs. Natron auf Bleisalze dargestellten Sesquioxyd, das Kohlensäure aus der Luft anziehen soll. In Salzsäure löst sich das Bleiplumbat vollständig unter Chlorentwicklung. Durch Salpetersäure und Essigsäure wird Bleihyperoxyd abgeschieden; Oxalsäure wird lebhaft zu Kohlensäure oxydirt; kocht man es mit Kalilauge, so wird zuerst Bleioxyd gelöst, während Bleidioxyd zurückbleibt, das erst auf längeres Kochen in Lösung geht. Bei Seinen Versuchen *Bleitetrachlorid* $PbCl_4$ darzustellen, konnte Er constatiren, dafs Bleihyperoxyd ohne Chlorentwicklung sich löst, und dafs eine solche Lösung mit Schwefelsäure keinen Niederschlag giebt.

W. W. Fisher (3) hat die Existenz eines *Bleitetrachlorids* durch folgende Versuche wahrscheinlich gemacht. Löst man

(1) Ann. Chem. Pharm. **21**, 21. — (2) JB. f. 1854, 361. — (3) Chem. Soc. J. **35**, 282.

Bleihyperoxyd in mäfsig starker Salzsäure auf, so wird eine gelbe, stark nach Chlor riechende Flüssigkeit erhalten, welche beim Erhitzen unter Entwicklung von Chlor sich zersetzt, und durch freie Alkalien oder deren kohlens., essigs. und bors. Salze, oder durch die Oxydhydrate des Magnesiums, Zinks, Quecksilbers oder Bleis, unter Abscheidung von braunem Bleihyperoxydhydrat zerlegt wird. Bei der quantitativen Bestimmung des Bleis und Chlors ergiebt sich, dafs in der gelben Lösung eine Verbindung im Verhältnifs 1 Pb auf 4 Cl vorhanden ist. Auch durch Einwirkung der Salzsäure auf Mennige wird dieselbe Verbindung erhalten, es bildet sich hierbei zuerst Bleichlorid und Bleidioxyd, welches letztere dann von überschüssiger Salzsäure gelöst wird. Läfst man auf trockenes Bleichlorid Chlorgas einwirken, so findet keine Veränderung statt, wird es dagegen in verdünnter Salzsäure oder Chlorkalium suspendirt, so wird es in das Perchlorid verwandelt. Dabei findet stets eine Abscheidung von Bleihyperoxyd statt, so dafs es den Anschein gewinnt, dafs das zuerst gebildete Tetrachlorid schon durch Wasser in Bleihyperoxyd und Salzsäure zerlegt werden kann.

Nach Th. Hjortdahl (1) gehören die durch langsame Verdunstung einer Lösung von metallischem Blei, Alkohol und Brom zu erhaltenden ausgezeichnet schönen Krystalle von *Bleibromid* dem rhombischen System an; $a : b : c = 0{,}84506 : 1 : 0{,}49677$. Beobachtete Formen: ∞P (110); $\infty \breve{P}2$ (120); $\infty \breve{P}\infty$ (010) P (111); $2\bar{P}2$ (211).

E. Reichardt (2) hat den im Innern einer *Bleiröhre*, welche über 300 Jahre zu einer Wasserleitung gedient hatte, entstandenen Ueberzug näher untersucht und denselben hauptsächlich aus einer Mischung oder Verbindung von Chlorblei, Bleiphosphat und Bleioxyd bestehend gefunden. Ferner liefsen sich in demselben aufser Eisenoxyd, Thonerde, Kalk, Magnesia geringe Mengen von Wismuth-, Cadmium und Kupferoxyd nachweisen. Weitere Versuche über den *Einflufs des Wassers auf*

(1) Zeitschr. Kryst. 3, 302. — (2) Arch. Pharm. [3] 15, 54.

Bleiröhren ergaben das schon vielfach gefundene Resultat, dafs destillirtes Wasser selbst aus einer inwendig mit Schwefelblei überzogenen Röhre Blei aufnimmt, während das kohlens. Erdalkalien enthaltende Quellwasser keine Spur Blei auflöst.

L. Wulff (1) hat eine ausführliche Untersuchung über die *Krystallformen der isomorphen Nitrate der Bleigruppe* mitgetheilt. Als wesentlichste Resultate mögen hier folgende angeführt werden. Die Nitrate des Bleis, Baryums und Strontiums sind durch die auftretenden Flächen als tetartoëdrische charakterisirt (2). Das *Bleisalz* zeigt Formen $\frac{O}{2}$, $\frac{mOm}{2}$, $\left[\frac{\infty On}{2}\right]$, $\frac{mOn}{4}$, das *Baryumsalz* $\frac{O}{2}$, $\left[\frac{\infty On}{2}\right]$, $\frac{mOm}{2}$, $\frac{mOn}{4}$, ∞O, $\infty O\infty$, das *Strontiumsalz* $\frac{O}{2}$, $\left[\frac{\infty On}{2}\right]$, $\infty O\infty$. Das bei allen drei Salzen auftretende Pyritoëder hat stets die gleiche Stellung und zu ihm haben die Tetraëder eine gleiche Lage; die positiven Tetraëder zeichnen sich dadurch aus, dafs an ihnen die Tetartoëderflächen auftreten. Beim Baryumnitrat sind zwei Modificationen zu unterscheiden, je nachdem die Tetartoëder rechte oder linke sind; beim Bleinitrat war das Tetartoëder stets ein rechtes. Bei schnellem Wachsthum tritt vorwiegend das Octaëder auf; die andern Formen, sowie auch die tetraëdrische Entwicklung des Octaëders, treten nur bei verminderter Wachsthumsgeschwindigkeit oder auf Zusatz von Verunreinigungen ein. Die Aetzfiguren auf den Würfel- und Tetraëderflächen lassen sich nur auf tetartoëdrische Formen zurückführen. Auch für Strontiumnitrat wird durch sie die Existenz eines rechtsgedrehten Tetartoëders, welches am negativen Pyritoëder liegt, wahrscheinlich gemacht. Die optische Untersuchung ergab, dafs die genannten Salze weder in fester noch gelöster Form die Polarisationsebene des Lichtes drehen; es giebt danach Krystalle des regulären Systems, welche trotz der wohl ausgeprägten Enantio-

(1) Zeitschr. Kryst. 4, 122. — (2) Vgl. Baumhauer, JB. f. 1877, 244.

morphie keine Circularpolarisation besitzen. Die drei Nitrate krystallisiren bei schnellem Wachsthum opak, bei langsamem klar; diese Opacität ist auf innere Hohlräume zurückzuführen. An den Verwachsungen der einzelnen Krystallindividuen existirt keine Ebene, zu der die Flächen der beiden Individuen symmetrisch liegen, sonst aber zeigen diese Gebilde mit den Zwillingen des regulären Systems so grofse Uebereinstimmung, dafs man sie als solche auffassen mufs.

R. Schneider (1) hat das *Verhalten des arsenhaltigen Wismuths gegen Salpetersäure* näher untersucht und darauf eine Methode zur *Darstellung arsenfreier Wismuthsalze* gegründet. Wird arsenhaltiges Wismuth in Salpetersäure von 1,2 spec. Gewicht unter Vermeidung stärkerer Erwärmung gelöst, so wird eine klare Lösung erhalten, da sich unter diesen Umständen das Arsen nur zu arseniger Säure oxydirt und arsenigs. Wismuthoxyd in Salpetersäure leicht löslich ist. Wird dagegen dasselbe Wismuth in die vorher erhitzte Salpetersäure eingetragen und unter fortwährendem Erhitzen darin gelöst, so läfst sich die Ausscheidung eines weifsen dichten Pulvers von arsens. Wismuthoxyd beobachten, welches in Wasser so gut wie unlöslich und selbst in überschüssiger Salpetersäure sehr schwer löslich ist. Die Angabe, dafs es auch in letzterer unlöslich sei (2), ist nicht richtig, es wird von derselben in geringer Menge aufgenommen und zwar um so mehr, je concentrirter und heifser dieselbe ist. Er hat nun gefunden, dafs das arsens. Wismuthoxyd auch in einer concentrirten Auflösung von salpeters. Wismuthoxyd, die möglichst wenig freie Salpetersäure enthält, unlöslich ist, und dafs dieses Verhalten es ermöglicht, direct aus arsenhaltigem Wismuth völlig *arsenfreies basisch salpeters. Wismuthoxyd* darzustellen. Man hat nur nöthig, das gröblich gepulverte Wismuth in die fünffache Menge der auf 70 bis 90° erhitzten Salpetersäure ohne Unterbrechung in kleinen Portionen einzutragen und die Reaction, wenn nöthig, durch verstärktes Erhitzen

(1) J. pr. Chem. [2] 20, 418. — (2) JB. f. 1868, 235.

zu unterstützen. Sobald etwas mehr als ein Drittel des Wismuths in die Säure eingetragen ist, beginnt die Trübung von dem sich ausscheidenden Arseniat. Ist alles Metall gelöst, so wird die concentrirte Lauge — das übliche Verdünnen mit einer gleichen Menge Wasser würde schädlich wirken, da nur in der concentrirten Wismuthnitratlösung das Arseniat unlöslich ist — durch Asbest filtrirt und zur Krystallisation abgedampft, wobei die etwa noch in Lösung gegangenen geringen Spuren von Arsen in der Mutterlauge bleiben, so dafs nach dem Waschen der Krystalle mit salpetersäurehaltigem Wasser ein vollkommen arsenfreies Präparat erhalten wird. Das zu pharmaceutischen Zwecken dienende Wismuth vorher zur Entfernung des Arsens einer besondern Reinigung zu unterwerfen, ist somit überflüssig, und zwar um so mehr, als die zu diesem Zwecke in Vorschlag gebrachten Methoden (1) entweder nur unvollständig oder mit empfindlichem Verlust an Wismuth zum Ziele führen.

Tellef Dahll (2) will in einem auf der kleinen Insel Oterö vorkommenden Nickelglanz ein neues Metall der Schwefelwasserstoffgruppe *Norwegium* aufgefunden haben. Dasselbe befindet sich neben Kupfer in dem Schwefelwasserstoffniederschlag als schwarzes Sulfid. Von dem Kupfer läfst es sich leicht trennen, indem man die schwach saure Lösung in Salzsäure mit viel Wasser versetzt, wobei es als Oxychlorid ausfällt. Es zeigt auffallend grofse Aehnlichkeit mit Wismuth. Das spec. Gewicht wurde zu 9,441, das Atomgewicht zu 145,95, wenn RO, oder zu 218,93, wenn R_2O_3, endlich der Schmelzpunkt zu etwa 254° bestimmt (3). Das Oxyd des neuen Metalls ist wie das Wismuthoxyd schmelzbar und giebt vor dem Löthrohr einen metallischen Anflug. Die Reactionen mit Jodkalium u. s. w. haben die gröfste Aehnlichkeit mit den Wismuthreactionen. Nur in dem Verhalten gegen caustische oder kohlens. Alkalien tritt eine bemerkens-

(1) Mehu, JB. f. 1873, 284; Thürach, JB. f. 1876, 263; Biltz, kritische und practische Notizen zur Pharmacopoea germ. Erfurt 1876. Artikel: Bismuth. subnitr. — (2) Ber. 1879, 1731 (Corresp.); Compt. rend. 89, 47. — (3) Für Wismuth sind die entsprechenden Zahlen bekanntlich 9,8, 210 u. 264°.

werthe Verschiedenheit hervor, insofern als das Oxydhydrat des neuen Metalls in Kalilauge, sowie in einem grofsen Ueberschufs von Ammonium- oder Natriumcarbonat löslich ist, während Wismuthoxyd sich darin wenig oder nicht löst.

A. Schertel (1) theilt einige Beobachtungen über die *graue Modification des Zinns* (2) mit, in welche eine Zinnmedaille und einige Ringe, die in einer Holzschachtel im Dome von Freiberg einige Hundert Jahre eingemauert gewesen, übergegangen waren. Die Farbe des Metalls war röthlich bleigrau, es bestand aus Zinn von grofser Reinheit, frei von Blei und nur Spuren von Eisen und Schwefel enthaltend. Es ist so brüchig, dafs es sich zwischen den Fingernägeln zerdrücken läfst; durch Uebergiefsen mit heifsem Wasser erhalten die Stücke sofort eine hellere Farbe und bedeutend stärkere Cohäsion, kräftiger Druck oder Schlag lassen gleichfalls eine weifsere Farbe hervortreten. Bemerkenswerth ist noch, dafs keines der untersuchten Stücke eine Neigung zum Zerfallen oder Zerklüften besitzt, wodurch eine spec. Gewichtsbestimmung möglich wurde. Dieselbe ergab die auffällend geringe Dichte = 5,8. Beim Hineinstellen in heifses Wasser wurde die Farbe weifser und das spec. Gewicht nahm um 1,5 zu. Es betrug jetzt 7,3. Ein von Fritzsche (3) herrührendes zerfallenes Bancazinn zeigte nahezu dasselbe Verhalten. Das spec. Gewicht desselben war 6,0 (4), nach dem Erwärmen in kochendem Wasser 7,25. Aufser diesem Unterschied in der Dichtigkeit zeichnet sich das Petersburger Zinn auch noch durch die gröfsere Leichtigkeit aus, mit der es aus der grauen in die weifse Modification übergeht. Schon $1^1/_2$stündiges Erhitzen im Aetherdampf genügt um dasselbe in die dichtere Modification überzuführen, während das Freiberger Zinn unter diesen Umständen selbst nach 3 Stunden noch unverändert geblieben war, und erst beim Erwärmen auf 59° (Acetondampf) das spec. Gewicht 7,3

(1) J. pr. Chem. [2] 19, 322. — (2) Vgl. Erdmann, JB. f. 1851, 355; Fritzsche, JB. f. 1868, 246; Oudemanns, JB. f. 1872, 256; ferner JB. f. 1877, 276. — (3) JB. f. 1868, 246. — (4) Vgl. Rammelsberg, JB. f. 1870, 356.

angenommen hatte. Bezüglich des elektrochemischen Verhaltens giebt Er an, dafs die graue Modification gegen die weifse sich elektronegativ beim Eintauchen in verdünnte Kalilauge, Salzsäure und Schwefelsäure, elektropositiv in verdünnter Salpetersaure verhalte.

L. Varenne (1) hat durch Einwirkung von Cyankalium auf ein Zinnoxydulsalz krystallisirtes wasserfreies *Zinnoxydul* erhalten. Auf Zusatz des Cyankaliums entsteht zuerst ein amorpher Niederschlag, welcher nach mehrtägigem Kochen krystallisirte Form annimmt. Es bildet ein bläulich schwarzes wie Graphit abfärbendes Pulver, welches aus mikroskopischen Würfeln oder Octaëdern besteht. An der Luft erhitzt wird es in weifses Zinnoxyd übergeführt.

A. E. Arnold (2) hebt hervor, dafs entgegen der gewöhnlichen Annahme sowohl das natürlich vorkommende als auch das stark geglühte *wasserfreie Zinnoxyd* in starker Salzsäure in sehr bemerkbarer Menge löslich sei.

J. W. Mallet (3) hat in einer ziemlich concentrirten wässerigen Lösung von Zinnchlorür, welche ein oder zwei Jahre bei nicht sehr dichtem Verschlusse gestanden hatte, eine feste Schicht einer durchscheinenden gelblichen gallertartigen Substanz beobachtet, welche durch Waschen mit Wasser gereinigt und getrocknet die Zusammensetzung SnO_2HCl besafs, und welche Er für das Chlorid der Zinnsäure „*Chlorzinnsäure*“ $O{=}Sn\langle^{OH}_{Cl}$ zu halten geneigt ist. Sie zersetzt sich beim Erhitzen selbst im luftleeren Raum in Salzsäure und Zinnoxyd; das Auftreten einer kleinen Menge Wasser darf auf unvollkommenes Trocknen zurückgeführt werden. Der saure Charakter dieser Verbindung geht aus dem Verhalten gegen Natronhydrat und Ammoniak hervor. Durch ersteres wird sie in Chlornatrium und Zinnsäurehydrat, das sich langsam im überschüssigen Alkali löst, zersetzt, durch Ammoniak dagegen nur in ein Ammoniumsalz von der

(1) Compt. rend. 89, 361. — (2) Chem. News 40, 25. — (3) Chem. Soc. J. 35, 524.

Zusammensetzung $SnO(ONH_4)Cl$ übergeführt. Verschiedene Versuche, diese Verbindung beliebig zu erhalten, sind bis jetzt vergeblich gewesen.

P. T. Clève (1) beschreibt *Zinnchloridverbindungen* (*Chlorostannate*) *der selteneren Erden*, deren Zusammensetzung Er in vollkommener Uebereinstimmung mit der der entsprechenden Chlorplatinaten (2) findet. Das *Lanthanchlorostannat* hat die Formel $2 La_2Cl_6, 5 SnCl_4 + 45 H_2O$. Das *Cerchlorostannat* $Ce_2Cl_6 . 2 SnCl_4 + 18 H_2O$. Das *Didymchlorostannat* $Di_2Cl_6, 2 SnCl_4 + 21 H_2O$ grofse rothe Krystalle, das *Yttriumchlorostannat* $Y_2Cl_6, 2 SnCl_4 + 16 H_2O$. Bezüglich des Vorkommens der Terbinerde in dem Gadolinit kann Er die Angaben Marignac's (3) vollkommen bestätigen. Hinsichtlich der Annahme von Delafontaine (4), dafs das Didym des Cerits kein einfacher Körper sei, theilt Er mit, dafs Er bei einer vergleichenden Untersuchung aus Cerit, Gadolinit und Orthit, möglichst rein dargestellten Didymoxyds keine nachweisbaren Unterschiede auffinden konnte.

F. Kefsler hat (5) in einer Broschüre „Ist das Atomgewicht des Antimons Sb 120 oder 122?“ eine ausführliche Kritik der früheren Atomgewichtsbestimmungen des *Antimons* veröffentlicht. Er kommt darin zu dem übrigens durch keine wesentlich neuen Experimente gestützten Resultat, dafs die von Schneider (6) und Cooke (7) angestellten Untersuchungen mit zu bedeutenden Fehlern behaftet seien, um daraus mit Sicherheit die Gröfse des Atomgewichts des Antimons ableiten zu können, dafs dagegen bei den Arbeiten von Dumas (8), Dexter (9) und Ihm selbst (10) wesentliche Fehler sich nicht nachweisen lassen (11),

(1) Bull. soc. chim. [2] 31, 197. — (2) JB. f. 1874, 257. — (3) JB. f. 1878, 260. — (4) JB. f. 1878, 259. — (5) Ber. 1879, 1044. — (6) JB. f. 1856, 387; siehe auch JB. f. 1878, 295. — (7) JB. f. 1877, 284. — (8) JB. f. 1859, 4. — (9) JB. f. 1857, 209. — (10) JB. f. 1855, 382 und f. 1861, 265. — (11) Einen Einwurf von Dexter und Cooke, dafs eine Lösung von Antimonchlorür in Salzsäure sich an der Luft oxydire, wodurch die von Ihm benutzte Titrirung mit Kaliumdichromat ungenau werde, weist Er als unbegründet zurück. Nach neueren Versuchen soll eine solche Lösung selbst innerhalb einer Woche nicht die geringste Oxydation erleiden.

so dafs ein Grund zur Abänderung des auf ganz verschiedenen Wegen gleich 122 gefundenen Atomgewichts nicht vorhanden sei.

F. de Jussieu (1) macht einige Angaben über *Antimon-Bleilegirungen* besonders in Hinsicht auf ihre Verwendung zu Clichés. Wir theilen das allgemeiner Interessante hier mit. Ihr Schmelzpunkt liegt bei etwa 355°. Sie lassen sich bis zur Rothgluth erhitzen, ohne Dämpfe auszustofsen. Sie lösen sich in geschmolzenem Blei, welches denselben gegenüber die Rolle des Lösungsmittels spielt, und scheiden sich beim raschen Erkalten in dem rhombischen System angehörenden Krystallen aus. Durch lange Einwirkung der Hitze werden sie zersetzt und gehen in immer antimonreichere Legirungen über, wodurch eine gewisse Menge von Blei in Freiheit gesetzt wird. Diefs ist die Ursache zahlreicher zu beobachtender Ueberschmelzungsphänomene. Die Ueberschmelzung bleibt bestehen auch bei Erniedrigung der Temperatur, ferner wenn ein Theil der schon fest gewordenen aber noch heifsen Legirung eingeführt wird. Auf Zusatz von kaltem Metall tritt Krystallisation ein, wobei wieder die ursprüngliche Legirung gebildet wird.

C. P. Conrad (2) hat die auf verschiedenem Wege dargestellten *Antimonsäurehydrate* mit einander verglichen und im Allgemeinen die Angaben von Daubrawa (3) bestätigt gefunden. Das an der Luft getrocknete Hydrat enthielt $3\,H_2O$, war somit Sb_2O_5, $3\,H_2O$; über Schwefelsäure geht 1 Mol. H_2O fort unter Bildung des Hydrats Sb_2O_5, $2\,H_2O$, welches zwischen 100° und 200° unter Verlust eines weiteren Mol. H_2O in das Hydrat Sb_2O_5, H_2O übergeht. Nur die Angabe von Daubrawa, dafs bei 275° das Anhydrid entstehen soll, fand Er nicht bestätigt. Selbst bei 300° wurde noch ungefähr $^1/_2$ Mol. H_2O zurückgehalten, das erst bei schwacher Rothgluth und nachdem schon die Ueberführung in Antimontetroxyd begann, vollends ausgetrieben werden konnte. Er stellt schliefslich diese drei

(1) Ann. chim. phys. [5] [illegible], 186; Compt. rend. 93, 1881. — (2) Chem. News [illegible], 197. — (3) JB. f. 1877, 287.

Hydrate der Antimonsäure den Phosphorsäurehydraten an die Seite und bezeichnet:

Sb_2O_5, $3\,H_2O$ oder SbO_4H_3 als Orthoantimonsäure,
Sb_2O_5, $2\,H_2O$ „ $Sb_2O_7H_4$ „ Pyroantimonsäure,
Sb_2O_5, H_2O „ SbO_3H „ Metaantimonsäure.

S. Suguira und H. Baker (1) machen Angaben über *Magnesiumvanadate.* Durch Kochen von Magnesia alba mit Wasser und amorpher Vanadinsäure wird eine farblose Lösung erhalten, die beim Abdampfen eine nicht merkbare krystallinische weifse Masse hinterläfst, die eine Mischung von Magnesia mit einem neutralen Vanadate zu sein scheint. Wird dagegen die Lösung mit Essigsäure im Ueberschufs versetzt, so wird sie tief braunroth und beim freiwilligen Verdunsten scheiden zwei Arten von Krystallen ab, die einen von dunkelbrauner fast schwarzer Farbe, die andern von einem dem Kaliumdichromat ähnlichen glänzenden Roth. Beide Salze besitzen übrigens die gleiche Zusammensetzung $3\,MgO, 5\,V_2O_5 + 28\,H_2O$. Die braunen Krystalle gehören dem triklinischen System an; der Typus ist kurz prismatisch durch das Vorherrschen der verticalen Prismen und Pinakoïde, von denen das Brachypinakoïd am meisten entwickelt ist. Die beobachteten Formen sind $\infty\breve{P}\infty$; $\infty P'$; $\infty\bar{P}'2$; $\infty\bar{P}2$; $\infty P\infty$; $\frac{1}{2}\breve{P}'\infty$; $\frac{1}{2}\breve{P}\infty$; $+\bar{P}\infty$; $+P'$. Das Axenverhältnifs und die Axenwinkel sind : $\breve{a} : \bar{b} : c = 1{,}000 : 1{,}003 : 1{,}012$; $\alpha = 89^{0}24'$; $\beta = 104^{0}20'$; $\gamma = 82^{0}22'$. Das spec. Gew. ist bei $18^{0} = 2{,}199$. Die rothen Krystalle sind gleichfalls triklinisch und von prismatischem Habitus. Vorkommende Formen sind $\infty\breve{P}\infty$; $\infty\bar{P}\infty$; $-P$; ∞P; $+P$; $0P$; $+\bar{P}\infty$. $\breve{a} : \bar{b} : c = 1{,}000 : 1{,}261 : 0{,}8525$. Die Axenwinkel in dem oberen rechten Octanten $\alpha = 93^{0}35'$; $\beta = 101^{0}30'$; $\gamma = 166^{0}55'$. Das spec. Gew. ist bei $18^{0} = 2{,}167$.

A. Piutti (2) hat die *Einwirkung von überschüssigem Phosphorchlorid auf Molybdänsäureanhydrid* untersucht. Beim Er-

(1) Chem. Soc. J. 35, 715. — (2) Ber. 1879, 1826 (Corresp.); Gazz. chim. ital. 9, 538.

hitzen von 3 Mol. PCl_5 mit 1 Mol. MoO_3 auf 170° im zugeschmolzenen Rohr erhält man eine rothbraune Flüssigkeit und ziemlich große übereinander gelagerte schwarzgrüne säulenförmige Krystalle, welche sich an der Luft rasch zersetzen und aus einer Verbindung von *Molybdänpentachlorid mit Phosphoroxychlorid* $MoCl_5 . POCl_3$ bestehen. Mit Schwefelkohlenstoff gewaschen und in einem Strom von Kohlensäure getrocknet schmelzen sie bei 125 bis 127°; sie lösen sich in Schwefelkohlenstoff, nicht aber in Chloroform und Benzol. Wird die geschmolzene Verbindung bis gegen 170° erhitzt, so siedet sie und zersetzt sich in Phosphoroxychlorid und sublimirendes Molybdänpentachlorid.

J. Lefort (1) hat Seine (2) Untersuchungen über die *wolframsauren Salze* fortgesetzt und dabei vorzugsweise die dreifach sauren Salze der Wolframsäure berücksichtigt. Als Ausgangspunkt diente das *Natriumtriwolframat* $Na_2O, 3 WoO_3 + 4 H_2O$, welches man leicht erhält, wenn man das gewöhnliche saure Salz in kochend heißer Lösung in gleichfalls siedende Essigsäure gießt. Beim Stehen an einem kalten Ort bilden sich zwei Schichten, von denen die untere schwere, halb durchsichtige syrupförmige und schwierig krystallisirbare, das Triwolframat des Natriums repräsentirt, während die obere hauptsächlich aus essigsaurem Natron und der überschüssigen Essigsäure besteht. Zur Darstellung der übrigen Triwolframate braucht man nur die Lösungen gleicher Aequivalente des Natriumsalzes und des betreffenden Metallacetats mit einander zu vermischen und dieselben einige Zeit stehen zu lassen. Mit Ausnahme des Baryum-, Strontium- und Bleisalzes, welche wenig löslich in Wasser sind, findet bei den übrigen Mischungen vorerst keine Ausscheidung statt. Auf Zusatz von Alkohol scheiden sich dieselben als voluminöse Niederschläge aus, die sich zu einer halb durchsichtigen und halb festen klebrigen Masse vereinigen. Die Triwolframate sind im Allgemeinen wenig beständig, sie zersetzen sich besonders in

(1) Compt. rend. 88, 798; Ann. chim. phys. [5] 17, 470. — (2) JB. f. 1876, 271 und f. 1878, 300.

wässeriger Lösung leicht in unlösliche Diwolframate und lösliche Tetrawolframate. Durch Mineralsäuren werden sie anfänglich ohne Abscheidung von Wolframsäure zersetzt. Erst nach einigen Stunden findet die Bildung von Wolframsäurehydrat statt. Das *Baryumtriwolframat* $BaO, 3 WoO_3 + 4 H_2O$ ist ein weifser voluminöser amorpher Niederschlag, löslich in circa 300 Thl. Wasser von 15°, es wird durch kaltes Wasser nicht zersetzt, erst beim Kochen wird es in unlösliches Di- und lösliches Tetrawolframat verwandelt. *Strontiumtriwolframat* $SrO, 3 WoO_3 + 5 H_2O$, ein weifser milchiger, zu einer farblosen klebrigen Masse sich zusammenballender Niederschlag. *Calciumtriwolframat* $CaO, 3 WoO_3 + 6 H_2O$ weifser halbfester klebriger Niederschlag, löst sich in kaltem Wasser. *Magnesiumtriwolframat* $MgO, 3 WoO_3 + 4 H_2O$ weifse klebrige, in Wasser sehr leicht lösliche Masse. *Aluminiumtriwolframat* $Al_2O_3, 5 WoO_3 + 6 H_2O$ weifser, honigartig sich verdichtender Niederschlag. *Mangantriwolframat* $MnO, 3 WoO_3 + 5 H_2O$ wachsgelbe durchscheinende teigige Masse. *Eisenoxydultriwolframat* $FeO, 3 WoO_3 + 4 H_2O$ röthlicher zu einer braunen teigigen Masse sich vereinigender Niederschlag, wird an feuchter Luft leicht oxydirt. *Eisenoxydtriwolframat* $Fe_2O_3, 4 WoO_3 + 4 H_2O$ tief roth gefärbte teigige Masse. *Chromoxydtriwolframat* $Cr_2O_3, 5 WoO_3 + 5 H_2O$ bläuliche hell durchscheinende klebrige Masse. *Nickeltriwolframat* $NiO, 3 WoO_3 + 4 H_2O$ grünlichweifse honigartige Masse. *Kobalttriwolframat* $CoO, 3 WoO_3 + 4 H_2O$ röthliche zähe Masse. *Cadmiumtriwolframat* $CdO, 3 WoO_3 + 4 H_2O$ weifse halbdurchsichtige klebrige Masse. *Bleitriwolframat* $PbO, 3 WoO_3 + 2 H_2O$ weifser pulveriger nicht klebrig werdender Niederschlag. Ein *Kupfertriwolframat* war nicht zu erhalten und eben so wenig scheint ein *Quecksilberoxydulsalz* zu existiren. *Quecksilberoxydtriwolframat* $2 HgO, 5 WoO_3 + 7 H_2O$ bildet sich beim Versetzen des Quecksilberchlorids mit Natriumdiwolframat in prismatischen sehr regelmäfsigen Krystallen. Brechweinstein und Wismuthacetat geben weifse Niederschläge von Tetrawolframaten $Sb_2O_3, 6 WoO_3 + 8 H_2O$ und $Bi_2O_3, 6 WoO_3 + 8 H_2O$, während mittelst des

diwolframs. Natrons auf diese Weise die Triwolframate erhalten werden.

H. Schiff hat in Gemeinschaft mit A. Piutti (1) die Einwirkung des *Phosphorchlorids auf Wolframsäure* wiederholt untersucht, um die von Teclu (2) gemachten Angaben, welcher im Gegensatz zu denen früherer Forscher (3) nur Wolframhexachlorid erhalten konnte, zu prüfen. Er findet, daſs allerdings unter den von Teclu eingehaltenen Bedingungen (Erhitzen mit überschüssigem Phosphorpentachlorid in zugeschmolzenen Röhren auf 200°) nur Wolframhexachlorid entsteht, daſs aber unter andern Umständen in Bestätigung Seiner früheren (4) Angaben auch *Oxychloride des Wolframs* entstehen. Erhitzt man aus dem Ammoniumsalz dargestellte Wolframsäure mit 1 bis 2 Mol. PCl_5 in einer Retorte, so destillirt Phosphoroxychlorid ab und mit diesem eine kleine Menge von höheren Wolframchloriden, meist Wolframhexachlorid. Der rothbraune Retortenrückstand wird zur Entfernung kleiner Mengen von Hexachlorid mit kaltem Schwefelkohlenstoff gewaschen, und hierauf mit einer gröſseren Menge erwärmten Schwefelkohlenstoffs behandelt. Man trennt so die darin löslichen Wolframoxychloride von der nicht angegriffenen Wolframsäure und der kleinen Menge niederer Wolframchlorüre. Beim Erkalten scheidet sich ein Theil der Oxychloride in rothen Krystallen ab, der gröſste Theil aber bleibt beim Verdunsten des Schwefelkohlenstoffs als Krystallkuchen zurück. Durch vorsichtige Sublimation im Kohlensäurestrom trennt man das flüchtigere rothe *Oxytetrachlorid* $WoOCl_4$ von dem weit weniger flüchtigen gelben *Dioxydichlorid* WoO_2Cl_2. Bei Anwendung von 1 bis 2 Mol. Phosphorpentachlorid ist das Oxytetrachlorid das Hauptproduct der Reaction; es wurde durch Sublimation gereinigt zuweilen in prachtvollen rothen Nadeln erhalten, welche bei 208 bis 210° schmolzen; durch Erhitzen mit Phosphorpentachlorid auf etwa 170° wird es in Wolfram-

(1) Gazz. chim. ital. 9, 277; Ann. Chem. 197, 185. — (2) JB. f. 1877, 294. — (3) Gerhardt und Chiozza, JB. f. 1853, 395; R. Weber, JB. f. 1859, 79. — (4) JB. f. 1857, 106.

hexachlorid verwandelt, das sich zu einem kleinen Theil in Chlor und Pentachlorid spaltet, wodurch sich die von Teclu gemachten Angaben erklären.

J. Donath (1) hat die spec. Wärme des *Uranoxyduloxyds* mittelst des Bunsen'schen Eiscalorimeters zu 0,07979 bestimmt. Es ergiebt sich daraus, wenn man die spec. Wärme des Sauerstoffs in starren Verbindungen gleich 0,25 annimmt, die spec. Wärme des metallischen Urans = 0,0421, ein Werth, welcher nur mit dem früher angenommenen Atomgewicht des Urans Ur = 120 eine um 6 liegende Atomwärme giebt, was auch besser mit den Formeln der Oxyde des Urans in Einklang zu bringen ist, als das bis dahin angenommene Atomgewicht Ur = 180. Während in letzterem Falle die Formeln des schwarzen Oxyds = Ur_2O_3, die des Oxyduloxyds = UrO_2 und die des gelben Oxyds Ur_4O_9 geschrieben werden müssen, werden bei Annahme des kleineren Atomgewichts die einfacheren und weniger ungewöhnlichen Formeln UrO, Ur_3O_4 und Ur_2O_3 erhalten.

R. Sendtner (2) beschreibt einige neue Salze des *Uranyls*. *Verbindungen der Selensäure mit Uranyl* stellt Er durch Auflösen von Uranoxyduloxyd in verdünnter Selensäure und Eindampfen auf dem Wasserbade dar. Bei längerem Stehen bilden sich in der stark sauren Lösung hellgelbe zähe leicht zerfließliche Massen von wawellitähnlicher Structur, welche annähernd der Formel $(UO_2)SeO_4 . H_2SeO_4 + 18 H_2O$ entsprechen. Daneben bildet sich ein luftbeständigeres, leichter krystallisirbares Salz in grüngelben Nadeln, welche schwierig trocknen und leicht verwittern. Zusammensetzung $2 [(UO_2)SeO_4], H_2SeO_4 + 12 H_2O$. Eine gesättigte Auflösung von Uranoxydhydrat in Selensäure trocknet im Exsiccator zu einer firnißartigen Masse ein. *Uranylkaliumselenat* $(UO_2)SeO_4, K_2SeO_4 + 2 H_2O$ erhält man durch Vermischen einer möglichst wenig freie Säure enthaltenden Lösung von Uranoxyd in Selensäure mit Kaliumsele-

(1) Wien. Acad. Ber. (2. Abth.) **79**, Aprilheft. — (2) Ann. Chem. **195**, 325.

nat und Abdampfen zur Krystallisation, oder bequemer, indem man Kaliumuranat so lange in erwärmte Selensäure einträgt als noch von derselben aufgenommen wird. Es krystallisirt aus heifser wässeriger Lösung in körnigen Krusten. *Uranylammoniumselenat* $(UO_2)SeO_4$, $(NH_4)_2SeO_4 + 2H_2O$ wird analog dem vorigen Salze dargestellt, ist sehr leicht in Wasser löslich. Eine schon von Berzelius erwähnte *Verbindung der selenigen Säure mit Uranyl* $(UO_2)SeO_3$, H_2SeO_3 erhielt Er am besten durch Eintragen von Uranoxydhydrat in kochende selenige Säure, wobei unter heftiger Reaction das Uranoxydhydrat sich in ein citronengelbes krystallinisches Pulver verwandelt. In noch gröfserer Menge erhält man diese Verbindung durch Zusammenbringen von Uranylchlorid mit seleniger Säure und Erhitzen der Mischung bis zum Kochen, wobei sich die gelben mikroskopischen Krystalle in grofser Menge absetzen. *Uranylkaliumselenit* $(UO_2)SeO_3$, K_2SeO_3 wird in fahlgelben in Wasser unlöslichen Krystallkrusten beim Eintragen von Kaliumuranat in erwärmte selenige Säure bis zur Sättigung, *Uranylammoniumselenit* $(UO_2)SeO_3$, $(NH_4)_2SeO_3$ auf analoge Weise in mikroskopischen Tafeln von tieferem Gelb, gleichfalls in Wasser unlöslich, erhalten. Bei der Einwirkung von Jodwasserstoffsäure auf Uranoxydhydrat fand Lösung zu einer dunkelbraunen Flüssigkeit statt, welche im Exsiccator zu einer braunschwarzen Masse erstarrte, die jedoch stets freies Jod ausschied, nach dessen Entfernung nur das von Rammelsberg beschriebene *Uranjodür* erkannt werden konnte. Das *Uranylbromid* $UO_2Br_2 + 7H_2O$ erhielt Er wie Berthemont (1) durch Auflösen von Uranoxydhydrat in starker Bromwasserstoffsäure als gelbbraune körnige an der Luft zerfliefsliche Masse, welche sich mit andern Brommetallen begierig zu Doppelsalzen vereinigt. Am einfachsten erhält man diese Salze durch Auflösen der betreffenden Uranate in Bromwasserstoffsäure. *Uranylkaliumbromid* UO_2Br_2, $2KBr + 2H_2O$ krystallisirt in rhombischen Tafeln von gelb-

(1) Gmelin, Handbuch, 5. Aufl., 2, 603.

brauner Farbe, welche in Wasser sehr leicht aber nur unter Zersetzung löslich sind. *Uranylammoniumbromid* $UO_2Br_2, 2NH_4Br + H_2O$ bildet gleichfalls grofse rhombische Tafeln, welche etwas weniger luftbeständig sind, sonst aber in ihren Eigenschaften der Kaliumverbindung sehr gleichen. Ein *Uranbromür* darzustellen gelang Ihm trotz mannigfacher Versuche nicht.

Loth. Meyer (1) hat Seinen früheren (2) Apparat zum *Reinigen des Quecksilbers* dadurch modificirt, dafs Er dasselbe in einem feinem Strahle durch eine 1 bis $1^1/_2$ m lange Schicht von verdünnter Eisenchloridlösung, welche sich in einer entsprechend langen etwa 3 cm breiten Glasröhre befindet, hindurchfliefsen läfst. Das Quecksilber sammelt sich am Boden an und fliefst durch eine in dem untergestellten Glascylinder angebrachte seitliche Oeffnung ab.

J. W. Brühl (3) empfiehlt zur Reinigung des Quecksilbers, dasselbe mit einem gleichen Volumen einer Chromsäurelösung (5 g Kaliumbichromat und einige ccm Schwefelsäure in 1 l Wasser enthaltend) tüchtig durchzuschütteln, bis das anfangs entstehende rothe Quecksilberchromat verschwunden und die wässerige Lösung durch das gebildete Chromsulfat rein grün gefärbt erscheint. Wiederholt man dieses Verfahren noch ein- oder zweimal, so lassen sich selbst erhebliche Verunreinigungen durch fremde Metalle aus dem Quecksilber vollkommen entfernen. Für die Beschickung des Lothar Meyer'schen Quecksilberreinigungsapparates (s. oben) eignet sich die Chromsäuremischung dagegen nicht, da das gebildete Quecksilberchromat zu Boden fällt, ohne die nöthige Zeit zur Lösung und Oxydation der fremden Metalle zu gewinnen, wodurch der Verlust an Quecksilber ein viel erheblicherer wird, als beim Schütteln.

A. Ditte (4) hat Seine (5) Untersuchungen über die *Einwirkung gasförmiger Halogenwasserstoffsäuren auf Quecksilbersulfat* einerseits und die Einwirkung der *Schwefelsäure auf die Quecksilberhalogenüre* andererseits ausführlicher veröffentlicht.

(1) Ber. 1879, 438. — (2) JB. f. 1863, 660. — (3) Ber. 1879, 204 u. 576. — (4) Ann. chim. phys. [5] **17**, 120. — (5) JB. f. 1878, 302.

F. Kefsler (1) hat das unter den von Rose entdeckten Verbindungen des Quecksilbersulfids mit Quecksilberoxydsalzen bis jetzt noch fehlende (2) *Quecksilbersulfidsulfat* $(HgS)_2$, $HgSO_4$ durch trockene Destillation des entsprechenden Nitrats $(HgS)_2$, $Hg(NO_3)_2$ dargestellt. Unter Entwicklung salpetriger und Quecksilberdämpfe hinterbleibt ein weifser Rückstand, der zum Theil unzersetzt sublimirt und als die Verbindung $(HgS)_2 . HgSO_4$ angesehen werden darf.

W. Spring (3) hat den zuerst von Wackenroder (4) durch Eingiefsen von Tetrathionsäure in eine wässerige Lösung von salpeters. Quecksilberoxydul entstehenden unlöslichen Körper näher untersucht. Man verfährt am besten, indem man die Lösung von Mercuronitrat in Tetrathionsäure giefst, weil sich hierbei der Niederschlag leichter absetzt und auswaschen läfst, als wenn man umgekehrt verfährt. Titrimetrische Bestimmungen ergaben, dafs genau 1 Mol. Mercuronitrat mit 1 Mol. Tetrathionsäure in Reaction tritt, der entstandene gelbe Niederschlag, der für sich analysirt die Zusammensetzung $Hg_4S_5O_4$ ergab, enthält noch freien Schwefel. Wird dieser durch Schwefelkohlenstoff entzogen, so hinterbleibt ein Körper von der Formel $Hg_4S_4O_4$, von Ihm *trithiobasisches Quecksilbersulfat* genannt. Die Reaction findet daher wahrscheinlich nach den Gleichungen statt :



$$H_2S_4O_6 + Hg_2(NO_3)_2 = Hg_2S_4O_6 + 2\,HNO_3$$
$$2\,Hg_2S_4O_6 + 2\,H_2O = Hg_4S_4O_4 + 2\,H_2SO_4 + SO_2 + S,$$

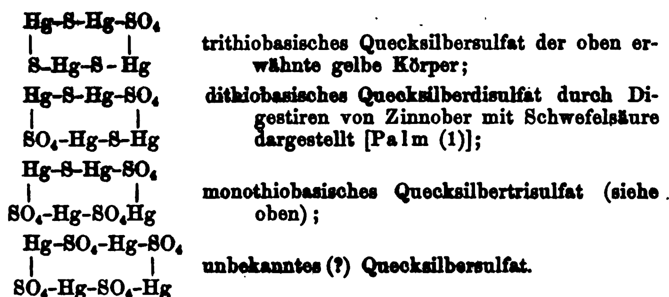
d. h. das zunächst gebildete tetrathions. Quecksilberoxydul zersetzt sich mit Wasser in den gelben Körper $Hg_4S_4O_4$, Schwefelsäure, schweflige Säure, die aber durch die freie Salpetersäure sofort zu Schwefelsäure oxydirt wird, und freien Schwefel. Der neue Körper ist rein gelb, unlöslich in Wasser, am Licht sowie beim Erhitzen bis 120⁰ beständig; schliefst er dagegen auch nur eine Spur Tetrathionsäure ein, so zersetzt er sich schon am Licht oder bei 50⁰ in schwarzes Quecksilbersulfid. Sein spec. Gew.

(1) Ann. phys. [2] 6, 615. — (2) Vgl. Barfoed, JB. f. 1864, 282. — (3) Ann. Chem. 199, 116. — (4) Ebendas. 60, 190.

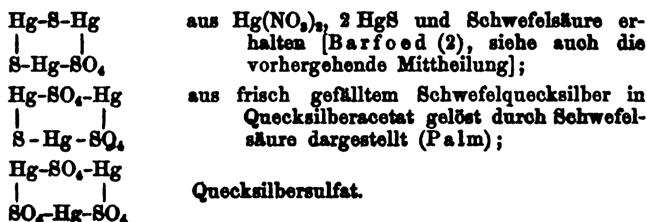
ist 6,4159 bei 20°, das des schwarzen Quecksilbersulfids unter gleichen Bedingungen 7,5543. Die Differenz des Molekularvolumens des Körpers $Hg_4S_4O_4$ und des vierfachen Molekularvolumens des Quecksilbersulfids beträgt 31,8, während die Differenz der entsprechenden Molekulargewichte 4 O = 64 also gerade das Doppelte beträgt. Bei der Bestimmung und Vergleichung der Wärmemenge, welche bei der Ueberführung in Quecksilbersulfid durch Schwefelnatrium, das eine Mal aus dem gelben Körper, das andere Mal aus Quecksilbersulfat entwickelt wird, ergab sich, daſs dieselbe mehr als das Doppelte beträgt, als sie betragen könnte, wenn die Verbindung ein Gemenge von 3 HgS und $HgSO_4$ wäre. Es löst sich leicht in Königswasser oder bromhaltiger Salzsäure, durch Salpetersäure wird es in einen weiſsen Körper *monothiobasisches Quecksilbertrisulfat* $HgS(HgSO_4)_2$ umgewandelt. Sonst ist es gegen Säuren sehr beständig, dagegen wird es durch alle basisch reagirenden Körper, selbst Jodüre, sowie durch Schwefelwasserstoff oder durch Baryumnitrat in schwarzes Schwefelquecksilber zersetzt. Beim Kochen mit Wasser wird ihm alle Schwefelsäure entzogen, es wird dunkler gelb und verwandelt sich in *Quecksilberoxydsulfid* von der Formel $(HgS)_2$, Hg●, das auf Zusatz von Salzsäure schwarz wird und reichliche Mengen Schwefelwasserstoff entwickelt. Dieses Verhalten im Verein mit der bei der Umwandlung in Schwefelquecksilber eintretenden Wärmeentwicklung berechtigen zu dem Schluſs, daſs die Bindung zwischen Quecksilber und Schwefel eine weniger feste sein muſs als im Quecksilbersulfid. Zum Schluſs giebt Er noch eine Classification der basischen Quecksilbersulfate. Er leitet dieselben ab von zwei verschiedenen durch Polymerisation von HgS entstandenen Gruppen von Schwefelquecksilber (die vielleicht der rothen und schwarzen Modification entsprechen), indem Er sich die S-Atome nach einander zu SO_4 oxydirt denkt.



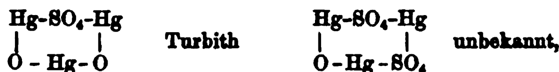
Von A leiten sich in dieser Weise ab:



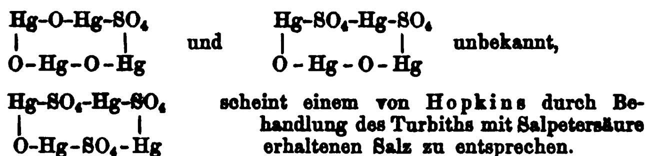
Von B leiten sich ab :



Die verdreifachte Formel für das Quecksilbersulfat wird bestätigt durch die Existenz eines basischen Salzes :



auch die zweite von A sich ableitende Modification des Sulfates scheint Ihm eben so gut existiren zu können wie zwei Modificationen des Oxyds, Sulfids, Jodids u. s. w. Dasselbe könnte dann folgende basische Salze geben :



Auch auf die oxythiobasischen Sulfate und Oxysulfide sowie auf die Quecksilberoxydul- und -oxyduloxydverbindungen läfst sich diese Classification leicht anwenden. Die hier mitgetheilten Beispiele mögen jedoch genügen.

(1) JB. f. 1862, 220. — (2) JB. 1864, 282.

G. Vulpius (1) giebt als Resultat früherer Untersuchungen über *Sublimatbildung in Calomelmischungen* folgendes an. Sublimat bildet sich in einer Mischung von Calomel mit Natriumdicarbonat und Rohrzucker erst beim Feuchtwerden. Bei der Digestion mit Wasser entsteht Sublimat nur in solchen Calomelpulvern, welche Magnesia usta oder Natriumdicarbonat enthalten. Chlorwasserstoffsäure veranlaſst nicht die Sublimatbildung, sondern im Gegentheil nimmt die Zersetzung des Calomels in alkalischen Mischungen in dem Grade ab als Neutralisation durch die Salzsäure erfolgt.

Nach Th. Hjortdahl (2) erhält man durch Verdunstenlassen einer Lösung von Quecksilber, Alkohol und Brom das *Quecksilberbromid* in kleinen spitzen rhombischen Pyramiden, nach 0P ausgezeichnet spaltbar. Axenverhältniſs a : b : c = 0,6817 : 1 : 0,9975. Stumpfe Polkante 67°50′ approximativ.

Nach H. Köhler (3) liegt der Schmelzpunkt des *Quecksilberjodids* zwischen 253 bis 254°, nicht wie gewöhnlich angegeben wird bei 238°; auch ist die Farbe der geschmolzenen Masse nicht bernsteingelb, sondern blutroth, wie auch die rein gelbe Farbe des Jodids, welche bei etwa 150° eintritt, gegen den Schmelzpunkt hin in ein tiefes Orange übergeht. Daſs sich das Quecksilberjodid aus concentrirter Salpetersäure, wie Schlesinger angab, unverändert umkrystallisiren lasse, bezweifelt Er. Das beste Lösungsmittel zum Zwecke der Krystallisation des Quecksilberjodids findet Er in der concentrirten Salzsäure, welche im kochenden Zustand eine beträchtliche Menge des Jodids mit gelbgrüner Farbe ohne Zersetzung auflöst. Beim langsamen Erkalten scheiden sich prächtig rothe diamantglänzende Krystalle von grünlichem Reflex aus, welche eine seltene Gröſse erreichen und nach Bestimmmungen von Behrens aus tetragonalen Prismen mit vorherrschend ausgebildeten Protopyramiden bestehen. Sie sind zu zwei- und dreizeiligen Stäbchen vereinigt und zeigen in Folge der pyramidalen und prismatischen Hemiëtropie zwei Arten von Flächen, zackige der ersteren und

(1) Arch. Pharm. [3] 14, 347. — (2) Zeitschr. Kryst. 3, 302; vgl. Handl, JB. f. 1859, 226. — (3) Ber. 1879, 608.

glatte der letzteren Art von Hemiëtropie entsprechend. Eine Bemerkung Desselben über die Zuverlässigkeit der Angaben von Hand- und Lehrbüchern hat eine Entgegnung von K. Kraut (1) und diese wieder eine Bemerkung von H. Köhler (2) zur Folge.

H. Köhler (3) hat in Gemeinschaft mit Hellebrekers auch das *Quecksilberchlorojodid* HgClJ näher untersucht, da dessen Existenz bis heute keineswegs zweifellos festgestellt worden war (4). Nach der Methode von Boullay, Quecksilberjodid längere Zeit mit Sublimatlösung zu kochen, lassen sich nur unbedeutende Mengen davon erhalten. Dagegen gelingt es leicht durch Erhitzen von Quecksilberjodid, Sublimat und etwas Wasser im zugeschmolzenen Rohr auf 140 bis 160°, bis kein unverändertes Quecksilberjodid mehr zu erkennen ist, dasselbe als citronengelbe grofsblätterige Krystallmasse, die nach Verlauf von 12 Stunden vollkommen roth wird, zu erhalten. Auch durch Erhitzen von Calomel mit Jod und etwas Wasser im Einschmelzrohr bildet sich dieselbe Verbindung. Nach den Messungen von Behrens besteht die rothe Modification aus tetragonalen Prismen von der gewöhnlichen Form ∞P . 0P; die gelbe Modification aus rhombischen Krystallen. Gewöhnliche Form Makro- und Brachypinakoïd mit sehr schmalem Doma. Bei der Umwandlung werden diese längs dem Doma treppenförmig. Bisweilen ist die Form des gelben Salzes gleichfalls ∞P . 0P und diese rechtwinkeligen Tafeln und säulenförmigen Aggregate bleiben dann nach der Umwandlung glatt. Der von Groth (5) ausgesprochene Satz, „dafs die Verbindungen des Quecksilbers mit 2 Atomen der Halogene Cl, Br, J, eine einzige isomorphe Gruppe bilden, welche zugleich dimorph ist und in quadratischen und rhombischen Formen krystallisiren kann“, findet dadurch eine erneute Bestätigung. Das Quecksilberchlorjodid wird im Capillarröhrchen bei etwa 125° citronengelb und schmilzt dann bei 153° zu einer

(1) Ber. 1879, 1076. — (2) Ber. 1879, 1234. — (3) Ber. 1879, 1187. — (4) Vgl. Gmelin-Kraut, Handbuch der Chemie, 6. Aufl., 3, 800 und Oppenheim, JB. f. 1869, 290. — (5) Ber. 1869, 574.

goldgelben Flüssigkeit, welche bei 146° wieder erstarrt. Bei etwa 315° beginnt es zu sieden, während es schon früher theilweise sublimirt. Die geschmolzene Verbindung behält auch bei Berührung mit fremden Körpern mehrere Tage ihre gelbe Farbe bei. Allmählich beginnt aber von einzelnen Centren aus die Rothfärbung, die dann rasch fortschreitet. In heißem Wasser ist es sehr schwer und nicht ohne theilweise Zersetzung löslich, ziemlich löslich dagegen in Alkohol. In physiologischer Beziehung kommt es dem Sublimat sehr nahe. Durch trockenes Chlor wird es unter Wärmeentwicklung in Chlorid und Chlorjod zersetzt. Ammoniak wird unter Bildung eines grauen Pulvers lebhaft verschluckt. In einem Strom von Salzsäure, schwefliger Säure und Schwefelwasserstoff läßt es sich scheinbar unzersetzt sublimiren. Die Lösung in verdünnter Salzsäure wird durch Schwefelwasserstoff als zeisiggelber Niederschlag gefällt, der wie es scheint aus Quecksilbersulfochlorojodid $Hg_3SClJ = ClHg\text{-}S\text{-}HgJ$ besteht.

G. F. Rodwell und H. M. Elder (1) haben im Anschluß an frühere Versuche (2) die Einwirkung der Wärme auf *Quecksilberjodid* näher untersucht. Bei 126° wird das scharlachrothe amorphe Jodid gelb, bis es kurz vor seinem Schmelzpunkt eine braunrothe Farbe annimmt. Das geschmolzene Jodid besitzt eine dem Brom ähnliche Farbe; beim Erkalten erstarrt es zuerst zu einer rothbraunen Masse, welche allmählich gelb und bei 126° wieder scharlachroth wird. Deutlich wahrnehmbare krachende Geräusche, welche während des Verlaufs der Aenderung gehört werden, deuten die hierbei stattfindenden intramolekularen Bewegungen an. Ferner wird beim Uebergang der rothen in die gelbe Modification Wärme absorbirt, während bei der Aenderung in umgekehrtem Sinne Wärme entwickelt wird. Hinsichtlich der Ausdehnung durch die Wärme machten Sie die bemerkenswerthe Beobachtung, daß bis 126° die Ausdehnung eine regelmäßige und langsame ist, daß jedoch, wenn bei dieser Temperatur die

(1) Lond. R. Soc. Proc. 28, 284; Chem. News 39, 56. — (2) JB. f. 1874, 72; f. 1875, 230; f. 1876, 75 u. 76.

Umwandlung des octaëdrischen in den prismatischen Zustand beginnt, auch ohne weiteres Steigen der Temperatur eine plötzliche Zunahme des Volumens stattfindet. Von da an ist die Ausdehnung wieder eine regelmäſsige aber etwas stärkere, als vor der Aenderung des molekularen Zustandes, bis der Schmelzpunkt erreicht wird, wo dann eine starke Volumenvergröſserung sich zeigt. Auch die Bestimmung des spec. Gewichts bei den verschiedenen Temperaturen giebt über dieses Verhalten Aufschluſs. Es wurde beobachtet :

bei	0°	. . . .	= 6,297
„	126°	für die rothe octaëdrische Modification	= 6,276
„	126°	für die gelbe prismatische Modification	= 6,225
„	200°	fest	= 6,179
„	200°	flüssig	= 5,286.

H. Gerresheim (1) liefert einige Beiträge zur Kenntniſs der *ammoniakalischen Quecksilberverbindungen,* worin Er besonders die schon von Fourcroy und Thénard beobachtete, von Guibourt, Kane und besonders von Millon näher untersuchte basische Verbindung, welche durch Einwirkung von Ammoniak auf Quecksilberoxyd entsteht, einem genaueren Studium unterwarf. Die Base wurde dargestellt durch Uebergieſsen von frisch gefälltem Quecksilberoxyd mit kohlensäurefreiem Ammoniak. Die Reaction findet unter starker Wärmeentwicklung statt. Nach einigen Tagen wird das Ammoniak durch Decantiren entfernt, die gebildete Base mit Alkohol, dann mit Aether gewaschen und getrocknet. Sie besitzt eine rein gelbe Farbe, welche beim Stehen am Licht etwas ins Graue übergeht. Beim Reiben im Mörser findet fortwährendes Knistern statt, hervorgerufen durch theilweise örtliche Zersetzungen der Verbindung. In trockner Luft, rascher beim Erhitzen auf 50 bis 60° färbt sie sich unter Wasserabgabe braun, bei stärkerem Erhitzen findet Zersetzung, bei schnellem Erhitzen Explosion statt. Sie ist unlöslich in Alkohol, Aether und andern Lösungsmitteln, welche nicht chemisch einwirken; in Wasser, besonders in warmem, ist sie dagegen nicht

(1) Ann. Chem. 195, 373.

ganz unlöslich. Bei 17° ist ihre Löslichkeit 1 : 13000, bei 80° 1 : 1700. Aus der heiſs gesättigten Lösung krystallisirt sie in kleinen mikroskopischen Krystallen. Gröſsere gelbe doppelbrechende Krystalle, anscheinend dem rhombischen System angehörend, wurden einmal in einem verschlossenen Gefäſs beobachtet, in welchem ein halbes Jahr lang Quecksilberoxyd mit Ammoniak zusammenstand. Seine Analysen führen zur Formel $Hg_4O_3N_2H_4 + 2H_2O$, welche sich von der Millon'schen durch 1 Mol. H_2O weniger unterscheidet. Bezüglich des Verhaltens dieser Base gegen Reagentien macht Er folgende Angaben. Kalilauge wirkt weder in der Kälte noch in der Wärme merklich darauf ein. Eine Angabe von Schmieder (1), daſs dieselbe unter Ammoniakentwicklung und Bildung von Quecksilberoxyd zerlegt werde, ist nur eine Folge der beim Abdampfen der Kalilauge allmählich eintretenden hohen Temperatur, wobei zunächst ein brauner Körper ($Hg_3N_2 . HgO$) (2) entsteht. Salpetersäure verwandelt die Base in weiſses in Salpetersäure unlösliches Salz. Salzsäure giebt anfangs weiſses Chlorid, das sich im Ueberschuſs unter Bildung von Chlorammonium löst. Verdünnte Schwefelsäure giebt das unlösliche Sulfat, concentrirte Schwefelsäure färbt sie unter Wasserentziehung braun und zersetzt sie beim Erhitzen. Essigsäure giebt essigs. Salz im Ueberschuſs ohne Zersetzung löslich. Aus dieser Lösung fällen die meisten Salze die in verdünnter Essigsäure schwerlöslichen Salze der Quecksilberbase. Das übermangans. Salz scheidet sich auf diese Weise in rothen, das chroms. in gelben Flocken ab, die Jodverbindung besitzt die Farbe des Jodsilbers. Eigenthümlich ist das Verhalten der freien Base gegen die Salze, indem sie allen löslichen, ja selbst manchen unlöslichen Salzen ihre Säuren vollständig zu entziehen vermag. Versetzt man z. B. eine Chlorkalium- oder Natriumsulfatlösung mit der Base, so ist im Filtrat keine Spur der betreffenden Säuren mehr nachzuweisen, was zu der Hoffnung berechtigt, daſs diese Base für die analytische

(1) JB. f. 1858, 204. — (2) Vgl. Hirzel, JB. f. 1852, 419; Weyl, JB. f. 1864, 283; f. 1867, 306.

Chemie von besonderer Bedeutung werden wird. Er hat ferner noch die Einwirkung dieser Base auf organische Verbindungen untersucht. Mit *Jodäthyl* auf 100° erhitzt bilden sich gelbe bei 153 bis 154° schmelzende Krystalle eines *Doppeljodids von Tetraäthylammoniumjodid und Quecksilberjodid* 2 $N(C_2H_5)_4J$, 3 HgJ_2. *Bromäthyl* wirkt in ähnlicher Weise. Das gebildete Doppelbromid schmilzt bei 147 bis 150°. Bei der Einwirkung von Chloroform auf die Base entsteht außer einem gasförmigen Körper das Chlorid und das ameisens. Salz der Base, sowie Quecksilbercyanid und Ammoniak. *Schwefelkohlenstoff* bildet eine braunschwarze Masse, aus dem Sulfocarbonat der Base bestehend.

Berthelot (1) hat eine ausführliche Untersuchung über die Constitution der *Amalgame der Alkalimetalle* veröffentlicht. Er hat eine Reihe flüssiger und fester Amalgame dargestellt und die beim Lösen in verdünnter Salzsäure entwickelte Wärme und zu gleicher Zeit die Menge des gelösten Alkalis bestimmt. Es ergiebt sich, daſs die Bildungswärme der Amalgame zuerst zunimmt, ein Maximum erreicht, um dann wieder abzunehmen. So wurden für die Kaliumamalgame beispielsweise folgende Bildungswärmen bestimmt :

$Hg_{115}K$	= + 26,2 cal		$Hg_{19,2}K$	= + 34,8 cal	
$Hg_{51}K$	= 30,2 „		$Hg_{11}K$	= 29,7 „	
$Hg_{28}K$	= 33,7 „		$Hg_{4,4}K$	= 20,6 „	
			$Hg_{2,9}K$	= 15,3 „ .	

Das Maximum entspricht nahezu dem krystallisirten Amalgam $Hg_{24}K$, dessen Bildungswärme = + 34,2 oder für festes Quecksilber = + 27,5 anzunehmen ist. Beim Auflösen dieses Amalgams in Quecksilber wird Wärme absorbirt, wodurch die geringere Bildungswärme der quecksilberreicheren flüssigen Amalgame sich erklärt. Die hierbei eintretende Wärmeabsorption ist auch bei wachsenden Quecksilbermengen eine nahezu constante; sie kommt ferner sehr nahe der Schmelzwärme des Quecksilbers, welches das bestimmte Amalgam einschlieſst. Die bei der Bil-

(1) Ann. chim. phys. [5] **18**, 442; Compt. rend. **89**, 465.

dung der quecksilberärmeren festen Amalgamen beobachteten Wärmemengen machen die Existenz anderer krystallisirter Amalgame wahrscheinlich. Das gilt namentlich für ein Kaliumamalgam Hg_8K; aber auch die Existenz der Amalgame $Hg_{16}K$ und $Hg_{12}K$ ist nicht unwahrscheinlich. Bei den Natriumamalgamen finden sich dieselben Verhältnisse. Das Maximum der Bildungswärme entspricht hier dem krystallisirten Amalgam $Hg_{12}Na = 21,6$ oder auf festes Quecksilber berechnet = 18,2. Wahrscheinlich ist noch die Existenz der Amalgame Hg_8Na und Hg_7Na_2. Interessant sind noch die Beziehungen der Oxydationswärmen der freien Alkalimetalle zu denen ihrer Amalgame. Während die Oxydationswärme der kaliumreichen Amalgame die der natriumreichen Amalgame wie bei den freien Alkalimetallen übertrifft, ist es bei den quecksilberreicheren Amalgamen gerade umgekehrt. Die Oxydationswärme des Kaliums in dem Amalgam $Hg_{24}K$ ist nur + 48 cal, während die des Natriums in $Hg_{12}Na$ + 56 cal beträgt. Die relativen Affinitäten der beiden Alkalimetalle für den Sauerstoff haben sich in ihren Amalgamen gerade umgekehrt. Es erklärt sich dadurch auch die von Kraut und Popp (1) beobachtete sonderbare Anomalie, daſs das Kalium in einer Lösung seines Hydrats durch Natriumamalgam ersetzt werden kann, indem sich krystallisirtes Kaliumamalgam bildet.

H. Moissan (2) hat durch Einwirkung von Natriumamalgam auf die Lösungen der *Chlorüre des Chroms, Eisens, Nickels, Kobalts* und *Mangans* die *Amalgame dieser Metalle* dargestellt. Das auf diese Weise erhaltene *Chromamalgam* ist flüssig, weniger beweglich als reines Quecksilber, es bedeckt sich an der Luft mit einer schwarzen Oxydschicht. Ueber 350° in einem Wasserstoffstrom erhitzt, hinterläſst es einen Rückstand von metallischem Chrom als schwarze amorphe wenig zusammenhängende Masse, welche zur dunkeln Rothgluth erhitzt, unter Erglühen sich in grünes Chromoxyd verwandelt. Das so erhaltene *metallische Chrom* wird von kochender Schwefelsäure nicht angegriffen, löst

(1) JB. f. 1871, 333. — (2) Compt. rend. 88, 180; Bull. soc. chim. [2] 31, 149.

sich dagegen in verdünnter Schwefelsäure und in rauchender Salpetersäure. Salzsäure löst es langsam unter Wasserstoffentwicklung. Auf geschmolzenes Kaliumchlorat geworfen, verbrennt es unter Funkensprühen, in einem Kohlensäurestrom erhitzt verwandelt es sich in Chromoxyd. Die auf diese Weise erhaltenen Amalgame des Mangans, Kobalts und Nickels besitzen ein butterartiges Aussehen. Ein *Manganamalgam* in nadelförmigen Krystallen konnte Er auch bei der Zersetzung einer concentrirten Manganchlorürlösung durch den galvanischen Strom bei Anwendung einer negativen Quecksilberelektrode erhalten. Durch Destillation bei Schwefelsiedhitze wird *metallisches Mangan* als pulverförmige Masse erhalten, die von rauchender Salpetersäure unter heftiger Reaction und Feuererscheinung angegriffen wird. Bei der Destillation des Amalgams im Wasserstoffstrom unter Vermeidung einer den Siedepunkt des Quecksilbers viel überschreitender Temperatur wird ein schwarzes Pulver erhalten, das theilweise pyrophorische Eigenschaften besitzt. Das aus dem Amalgam erhaltene Mangan zersetzt das Wasser langsam bei gewöhnlicher Temperatur, ein wenig rascher bei 100°. Die *Amalgame des Nickels und Kobalts* lassen sich gleichfalls auf elektrolytischem Wege erhalten. Dieselben sind jedoch wenig beständig und oxydiren sich ziemlich rasch in Berührung mit der Luft.

E. B. Shuttleworth (1) macht auf einen häufig vorkommenden *Goldgehalt des käuflichen Silbernitrats* aufmerksam.

E. Priwoznik (2) empfiehlt zur *Reduction des Chlorsilbers auf nassem Wege* den galvanischen Strom, der sich in einfacher Weise dadurch herstellen läfst, dafs man in eine das mit angesäuertem Wasser versetzte Chlorsilber enthaltende Platin- oder Silberschale einen porösen Thoncylinder, in welchem sich das gleichfalls mit schwefelsäurehaltigem Wasser bedeckte Zink befindet, eintaucht, und die Schale mit dem Zink durch einen

(1) Pharm. J. Trans. [3] 9, 602. — (2) Oesterreich. Zeitschr. f. Berg- u. Hüttenwesen 1879, 27, 418 u. 429.

Leitungsdraht in Verbindung setzt. Es hat dieses Verfahren der gewöhnlichen Reduction des Silbers mittelst Zink gegenüber den großsen Vorzug, daſs man dadurch alle Verunreinigungen des Silbers vollkommen ausschlieſst.

V. v. Zepharovich (1) hat künstlich dargestellte *Jodsilberkrystalle* näher untersucht und dieselben im Wesentlichen mit den von Des Cloizeaux (2) beschriebenen Krystallen des natürlich vorkommenden Jodsilbers übereinstimmend gefunden. Die Krystalle gehören dem hexagonalen Systeme an, ihr Habitus ist entweder prismatisch, pyramidal oder tafelig. Dieselben sind stets in ausgezeichneter Weise hemimorph an den beiden Enden der Hauptaxe. Die beobachteten Formen sind : 0P, $^3/_4$P, P, 2P, 4P, ∞P2, $^4/_5$P, $^2/_3$P, $^1/_2$P, $^9/_{10}$P2; das Axenverhältniſs a : c = 1 : 0,81960. Sie sind vollkommen spaltbar nach 0P, ihre Farbe ist bräunlichgelb bis ölgrün und diamantglänzend.

Berthelot (3) bestätigt die schon von Grotthuss gemachte Beoabachtung, daſs ein bei der Zersetzung von schwefelsäurehaltigem Wasser durch den galvanischen Strom als positiver Pol benützter Golddraht sich rasch löst. Auch Salpetersäure greift unter denselben Bedingungen das *Gold* an und verwandelt es in einen violetten Niederschlag. Verdünnte Phosphorsäure dagegen greift das Gold auch unter dem Einfluſs des Stroms nicht merkbar an; auch Kalilauge wirkt nicht mehr. Diese Angreifbarkeit des Goldes rührt nicht von Ozon her, denn dieses ist bei Gegenwart von Schwefelsäure oder Salpetersäure vollkommen ohne Wirkung, auch nicht von der Ueberschwefelsäure, sondern es geschieht dieſs einzig und allein unter dem Einfluſs des galvanischen Stroms und durch Berührung der Elektrode und der elektrolysirten Flüssigkeit.

F. Seelheim (4) theilt Versuche mit, welche die schon von Troost und Hautefeuille (5) beobachtete *Flüchtigkeit*

(1) Zeitschr. Kryst. **4**, 119. — (2) JB. f. 1854, 870. — (3) Compt. rend. **89**, 683; Ann. chim. phys. [5] **18**, 396; Phil. Mag. [5] **8**, 504. — (4) Ber. 1879, 2066; Chem. News **40**, 244. — (5) JB. f. 1877, 202.

des Platins im Chlorstrom bei hoher Temperatur beweisen. Die hierbei in der Röhre ausgeschiedenen Platinkrystalle waren regulär und zeigten die Formen $\infty O \infty$, O, ∞O, $\frac{\infty O n}{2}$, waren schön ausgebildet, compact und glänzend. Auch beim Erhitzen von Platinchlorür im Platinkölbchen wurde ein netzartig vereinigtes Sublimat von Platinkrystallen erhalten. Seelheim benützt diefs zu einer Erklärung der von V. Meyer bestimmten abnormen Dampfdichte des Chlors bei hoher Temperatur (s. den theoretischen Theil dieses JB. S. 50). Die Flüchtigkeit des Platins im Chlorstrom erklärt Er durch die Annahme, dafs sich in dem überschüssigen Chlorgas fortwährend etwas Platinchlorür bildet, das aber sofort wieder unter Abscheidung des Platins eine Dissociation erleidet.

H. Topsoë (1) hat in einer dänisch geschriebenen Broschüre Seine krystallographischen Untersuchungen über die von Nilson (2) dargestellten *Platonitrite* ausführlich mitgetheilt. *Ammoniumplatonitrit* $Am_2Pt(NO_2)_4 + 2H_2O$ rhombisch a : b : c = 2,0367 : 1 : 1,8522. Beobachtete Formen (100) . (110) . (001) . (101) . (112). *Kaliumplatonitrit*, wasserfrei $K_2Pt(NO_2)_4$ monoklinisch a : b : c = 0,6058 : 1 : 0,7486; ac = 83°47,5′ (110) . ($\bar{1}$12) . (001) . (010). *Rubidiumplatonitrit* a) wasserfrei $Rb_2Pt(NO_2)_4$ monoklinisch a : b : c = 0,6142 : 1 : 0,7103; ac = 84°59′ (110) . (010) . (001) . (011) . ($\bar{1}$11) . ($\bar{1}$12); b) wasserhaltig $Rb_2Pt(NO_2)_4 + 2H_2O$ monoklinisch a : b : c = 2,0109 : 1 : 1,7935; ac = 88°20′ (100) . (001) . (110) . ($\bar{1}$01) . ($\bar{1}$12). *Cäsiumplatonitrit* $Cs_2Pt(NO_2)_4$ monoklinisch a : b : c = 1,6122 : 1 : 0,6291; ac = 80°10,5′ (110) . (100) . (001) . (111) . ($\bar{1}$11) . ($\bar{2}$01). *Thalliumplatonitrit* $Tl_2Pt(NO_2)_4$ monoklinisch a : b : c = 1,2309 : 1 : 0,9035; ac = 74°30′ (100) . (001) . ($\bar{2}$01) . ($\bar{1}$11) . (110) . (011). *Silberplatonitrit* $Ag_2Pt(NO_2)_4$ monoklinisch a : b : c = 0,9660 : 1 : 0,5091; ac = 81°59,5′ (110) . ($\bar{1}$11) . (111) . (210) . ($\bar{1}$21). *Natriumplatonitrit*

(1) Krystallografiske Undersogelser over en Raekke Dobbelt-Platonitriter. Kjobenhavn 1879. — (2) JB. f. 1876, 295.

$Na_2Pt(NO_2)_4$ rhombisch? a : b : c = 1,4442 : 1 : 0,6637 oder monoklinisch? (100). (110). (101). *Lithiumplatonitrit* $Li_2Pt(NO_2)_4$ + $3H_2O$ rhombisch a : b : c = 0,9576 : 1 : 0,7505; (010). (110). (100). (101). (121). (111). *Baryumplatonitrit* $BaPt(NO_2)_4$ + $3H_2O$ monoklinisch a : b : c = 1,7475 : 1 : 3,0006; ac = 88°48′ (001). (111). ($\bar{1}$11). (559). (229). (100). *Strontiumplatonitrit* $SrPt(NO_2)_4$ + $3H_2O$ monoklinisch a : b : c = 1,7863 : 1 : 2,8051; ac = 86°55′ (001). (100). (111). ($\bar{1}$11). (114). (116). (227). (223). *Bleiplatonitrit* $PbPt(NO_2)_4$ + $3H_2O$ monoklinisch a : b : c = 1,8266 : 1 : 2,3845; ac = 87°42′ (100). (110). ($\bar{1}$11). ($\bar{1}$12). (443)? *Cadmiumplatonitrit* $CdPt(NO_2)_4$ + $3H_2O$ monoklinisch a : b : c = 1,0628 : 1 : 1,5859; ac = 81°35,5′ (110). ($\bar{1}$11). (001). *Magnesiumplatonitrit* $MgPt(NO_2)_4$ + $5H_2O$ monoklinisch a : b : c = 0,6101 : 1 : 0,4102; ac = 81°24,5′ (010). (110). (011). (101). (121). *Kobaltplatonitrit* $CoPt(NO_2)_4$ + $8H_2O$ triklinisch a : b : c = 0,6996 : 1 : 0,88. α = 95°4′; β = 18°5′; γ = 82°59′ (010). (001). (110). (100). ($\bar{1}$01). Flächenwinkel: 010 : 001 = 86°56′; 100 : 001 = 72°21′; 100 : 010 = 95°44′. *Nickelplatonitrit* $NiPt(NO_2)_4$ + $8H_2O$ triklinisch isomorph mit dem Kobaltsalz (110). (010). (001). (100). *Manganplatonitrit* $MnPt(NO_2)_4$ + $8H_2O$ triklinisch a : b : c = 0,7025 : 1 : x. α = 95°29′; β = 107°52′; γ = 81°17′ (010). (001). (110). (1$\bar{1}$0). (100). Flächenwinkel : 010 : 001 = 87°0′; 100 : 001 = 72°42′; 100 : 010 = 97°24′. *Zinkplatonitrit* $ZnPt(NO_2)_4$ + $8H_2O$ triklinisch vollständig isomorph mit dem Kobaltsalz (001). (010). (110). (1$\bar{1}$0). (100).

K. Birnbaum (1) berichtet über ein neues Salz einer *Iridiumbase.* Als Ausgangspunkt diente das leicht rein zu erhaltende Doppelsalz von schwefligs. Iridiumsesquioxyd mit Natriumsulfit (2). Dasselbe wurde mit Salzsäure abgedampft bis keine schweflige Säure mehr entwich, und in die so erhaltene rothe Flüssigkeit Ammoniak bis zur Sättigung eingeleitet und der entstehende von einzelnen rothen Punkten durchsetzte hellgelb-

(1) Ber. 1879, 1544. — (2) JB. f. 1865, 283.

lich-weiſse krystallinische Niederschlag mit gesättigtem wässerigem Ammoniak gewaschen und dann aus Wasser umkrystallisirt. Beim langsamen Verdunsten der wässerigen Lösung über Schwefelsäure schieden sich farblose stark glänzende, 2 bis 3 mm lange Krystalle in der Form von spitzen Rhomboëdern (nach den Messungen von L. Wulff mit dem Polkantenwinkel 66°30′ und dem Mittelkantenwinkel 113°30′) aus. Dieselben behalten an der Luft ihren Glanz, verwittern aber über Schwefelsäure. Ihre Zusammensetzung ist $Ir_2(NH_3)_6(SO_3)_3 + 3(NH_4Na . SO_3) + 10 H_2O$. Die ursprüngliche Substanz $Ir_2(SO_3)_3 + 3 Na_2SO_3$ ist also durch die Einwirkung der Salzsäure nur in soweit verändert worden, daſs sich das neutrale Natriumsulfit in saures verwandelte. Durch Zusatz von Ammoniak wurde dann dieses Salz neutralisirt, indem zu gleicher Zeit Ammoniak an Iridium sich lagerte. Setzt man zu der Lösung des Doppelsulfits in Salzsäure nur wenig Ammoniak bis zur Neutralisation, so werden schön roth gefärbte Krystalle erhalten, welche wie auch die aus der Mutterlauge des ersteren Salzes sich ausscheidenden gelben Krystalle zu den von Seubert (1) erhaltenen Doppelverbindungen des Iridiums gehören.

A. Guyard (2) will schon vor mehreren Jahren in dem käuflichen Platin ein neues Metall der Platingruppe *Uralium* aufgefunden haben, das in seinem physikalischen und chemischen Verhalten nur wenig von dem reinen Platin abweicht. Es ist nächst dem Silber das weiſseste Metall, es ist ebenso dehnbar wie das Platin, aber bei weitem biegsamer; es schmilzt ebenfalls erst bei sehr hohen Temperaturen wahrscheinlich etwas niedriger als das reine Platin; sein spec. Gewicht ist = 20,25 bei 15°. Das Atomgewicht wurde zu 187,25 bis 187,50 bestimmt. Im chemischen Verhalten ist es dem Platin sehr ähnlich, das Doppelchlorid des Lithiums und Uraliums ist etwas weniger löslich in absolutem Alkohol als das Doppelchlorid des Kaliums und Platins. Am auffallendsten unterscheidet es sich durch sein

(1) JB. f. 1878, 316. — (2) Monit. scientif. [3] 9, 795.

Verhalten gegen Cyankalium, was auch zu seiner Entdeckung führte. Schmilzt man Platinchlorür und Cyankalium zusammen, so erhält man reducirtes Platin und eine rothgelb gefärbte Schmelze, welche durch die Gegenwart von Uraliumcyanür verursacht wird. Wird das auf diese Weise reducirte Platin aufs Neue in Chlorür verwandelt und mit Cyankalium geschmolzen, so wird die Schmelze immer weniger gefärbt, je öfter man diesen Procefs wiederholt. Werden umgekehrt aus der gefärbten Schmelze die Metalle wieder abgeschieden und aufs Neue in Chlorür verwandelt und mit Cyankalium geschmolzen, so nimmt die Intensität der Färbung zu, indem sich das Uralium in dieser Schmelze ansammelt. Durch oftmalige Wiederholung dieses Verfahrens war es Ihm möglich aus 2 kg Platin etwa 2 g nahezu reines Uralium zu isoliren.



Organische Chemie.

Allgemeines.

R. Meyer und A. Baur zeigen (1), daſs *Cumolsulfosäure* durch Kaliumpermanganat in *Oxypropylbenzolsulfosäure* übergeführt wird. Behandelt man letztere successive mit Fünffach-Chlorphosphor und Ammoniak, so erhält man *Propenylbenzolsulfamid* $C_6H_4\begin{cases}C_3H_5\\SO_2NH_2\end{cases}$, welches bei 152° schmilzt und in alkoholischer Lösung Brom aufnimmt. (Normalpropylsulfamid schmilzt bei 110°, Cumolsulfamid bei 107 bis 108°; letzteres ist in alkoholischer Lösung indifferent gegen Brom.) — *Normalpropylsulfosäure* wird durch Kaliumpermanganat vollständig verbrannt. — Durch diese Thatsachen sehen Meyer und Baur die Regel bestätigt, daſs nur Wasserstoffatome in tertiärer Stellung einer directen *Oxydation* zu *Hydroxyl* fähig sind.

L. Henry (2) beobachtete, daſs *Oxäthyltrichloräthylen* (3) und *Oxymethyltrichloräthylen* an feuchter Luft sich zersetzen unter Entstehung von Oxalsäure. In trockenem Sauerstoff verwandeln sich diese Verbindungen in rauchende, stechend riechende Flüssigkeiten, die durch Wasser gleichfalls unter Bil-

(1) Ber. 1879, 2238; vgl. JB. f. 1878, 820. — (2) Ber. 1879, 1838. — (3) JB. f. 1872, 333, 438; f. 1878, 521.

dung von Oxalsäure zerlegt werden. Derselbe erklärt sich diesen Procefs durch folgende Gleichungen: $Cl_2C=CCl(OC_nH_{2n+1}) + O = CCl_3\text{-}CO\text{-}(OC_nH_{2n+1}) = COCl\text{-}CCl_2(OC_nH_{2n+1})$. In ähnlicher Weise interpretirt Er die von Demole (1) beobachteten Thatsachen.

H. Fenton (2) setzte Seine Untersuchungen (3) über *Einwirkung* von *unterchlorig-* und *unterbromigsaurem Natrium* auf verschiedene *Stickstoffverbindungen* bei Gegenwart caustischer Alkalien fort. Durch ersteres Salz wird aus *Ammoniumcarbamat* nur die Hälfte des Stickstoffs entwickelt; durch das Bromit wird dagegen der Stickstoff vollständig entbunden; dasselbe geschieht bei successiver Anwendung von Chlorit und Bromit. Fügt man zu der mit Hypochlorit behandelten Lösung schweflige Säure, so zeigt dieselbe Ammoniakreaction; setzt man zu ihr in geringem Ueberschufs Ammoniak und Chlorcalcium und kocht man sie nach der Filtration, so scheidet sich Calciumcarbonat aus. Eine Lösung von Ammoniumcarbamat in conc. Natronlauge, welche einige Tage über Schwefelsäure gestanden hat, verhält sich ganz ähnlich. Derselbe nimmt deshalb an, dafs durch Hypochlorit das Ammoniumcarbamat in folgender Weise zersetzt werde: $3\,NaClO + 2(CONH_2ONH_4) + 2\,NaOH = 3\,NaCl + 2(CONH_2ONa) + N_2 + 5\,H_2O$ (4). Die nachstehende Tabelle läfst die Wirkungsweise von Hypochlorit und Hypobromit in Bezug auf Stickstoffentwicklung erkennen:

	NaClO	NaBrO
Harnstoff	$^1/_2$	den ganzen Stickstoff
Ammoniumcarbamat	$^1/_2$	den ganzen „
Guanidin	$^2/_3$	$^2/_3$ „
Biuret	$^1/_3$	$^2/_3$ „
Ammoniaksalze	den ganzen	den ganzen „
Cyanate	keine Entwickung.	

Auf die theoretischen Betrachtungen Fenton's mufs verwiesen werden.

(1) JB. f. 1878, 108, 411, 413. — (2) Chem. Soc. J. 35, 12. — (3) JB. f. 1878, 352. — (4) Die von Fenton gegebene Gleichung ist unrichtig. (F.)

N. Menschutkin (1) hat Seine (2) Untersuchungen über den Einfluß der Isomerie der Alkohole und Säuren auf Bildung der zusammengesetzten Aether fortgeführt und zum Theil berichtigt. Wegen der befolgten Methode, die im allgemeinen schon früher beschrieben wurde, muß auf die Abhandlung verwiesen werden. Für die Bildung der Essigester giebt Derselbe jetzt die folgenden Zahlen :

Alkohole	Anfangsgeschwindigkeit, absol. (3)	Grenze (120 Stunden)
Methylalkohol	55,59	69,59
Aethylalkohol	46,95 (46,81)	66,57
Normalpropylalkohol	46,92 (46,50)	66,85
Normalbutylalkohol	46,85	67,30
Isobutylalkohol	44,36 (44,92)	67,38
Normaloctylalkohol	46,59 (46,57)	72,34
Cetylalkohol		80,39
Allylalkohol	35,72 (36,12)	59,41
Benzylalkohol	38,64 (37,98)	60,75.

Für secundäre Alkohole giebt Derselbe die nachstehende Tabelle (4) :

Dimethylcarbinol	27,73 (26,53)	60,52
Aethylmethylcarbinol	22,62	59,28
Isopropylmethylcarbinol	17,95 (18,95)	59,31
Diäthylcarbinol (Sdp. 116,5-117°)	16,93	58,66
Hexylmethylcarbinol (Sdp. 179,8°)	21,19	62,03
Aethylvinylcarbinol	14,85	52,25
Diallylcarbinol	10,31	50,12.

Tertiäre Alkohole lieferten folgende Zahlen :

		im Mittel nach 24 Stunden
Aethyldimethylcarbinol	0,81	6,59
Trimethylcarbinol	1,43	2,53
Diäthylmethylcarbinol	1,04	3,78
Propyldimethylcarbinol	2,15	0,83
Isopropyldimethylcarbinol	0,86	0,85.

(1) Ann. Chem. 195, 334; Petersb. Acad. Mem. 26, Heft 9. — (2) JB. f. 1877, 321. — (3) Die in Klammern befindlichen Zahlen geben das Mittel aus den neueren und älteren Versuchen. — (4) Ann. Chem. 197, 193.

Bei diesen Alkoholen kann nur die Anfangsgeschwindigkeit mit der anderer Alkohole verglichen werden, da später durch Kohlenwasserstoffbildung der normale Verlauf der Reaction gestört wird. Von ungesättigten tertiären Alkoholen wurden die folgenden untersucht :

Alkohole	Anfangsgeschwindigkeit, absol.	Grenze	
Allyldimethylcarbinol	3,08	7,26	24 Stunden.
Allyldiäthylcarbinol	nicht wahrnehmbar	4,72	150 „
Allyldipropylcarbinol	„ „	0,46	140 „
Diallylmethylcarbinol	„ „	5,36	150 „
Diallylpropylcarbinol	„ „	3,10	190 „

Die Aetherification von Phenolen gab die nachstehenden Resultate :

	absolute Anfangsgeschwindigkeit	Grenze (über 120 Stunden)
Phenol	1,45	8,64
Parakresol	1,40	9,56
Thymol (50° Schmelzp.)	0,52	9,46
α-Naphtol	—	6,16.

Ferner bestimmte D e r s e l b e (1) die Anfangsgeschwindigkeiten und die Grenzen der *Aetherification* des *Aethylalkohols* und des *Isobutylalkohols* bei 155° für folgende Säuren :

Säure	Isobutylester			Aethylester		
	Anfangsgeschw. absol.	Anfangsgeschw. relat.	Grenze	Anfangsgeschw. absol.	Anfangsgeschw. relat.	Grenze
Ameisensäure	61,69	96,04	64,23 (100°)			
Essigsäure	44,36	65,38	67,38	46,95	70,52	66,57
Propionsäure	41,18	59,94	68,70			
Buttersäure	33,25	47,82	69,52	36,00	52,34	68,77
Isobuttersäure [1])	29,03	41,76	69,51			
Methyläthylessigs. [1])	21,50	29,16	73,73			
Trimethylessigs. [2])	8,28	11,39	72,65			
Norm. Capronsäure	33,08	47,38	69,81	34,62	48,16	69,80
Dimethyläthylessigsäure [2])	3,45	4,65	74,15	5,43	7,35	73,88
Tertiäre Heptylsäure	0,42	—	—			
Normale Octylsäure	30,86	[illegible]	70,87			
Tertiäre Decenyls.	0,40	—	—			

1) secundäre [illegible] tertiäre Säure.

[illegible] 179, 316[illegible]

H. Schiff (1) verwendet aus eisenfreiem Magnesiumsulfat oder Magnesiumchlorür durch nicht überschüssiges caustisches Alkali ausgeschiedene, gut ausgewaschene *Magnesia* um die *Anzahl* der *Acetylgruppen*, die in organische Hydroxylverbindungen eingetreten sind, zu *bestimmen*. Die Magnesia mufs unter Wasser aufbewahrt werden; etwa 5 g dieser Paste erhitzt man mit 1 bis 1,5 g des feingepulverten Acetylderivates und etwa 80 bis 100 ccm Wasser in einem Kolben aus schwer angreifbarem Glase 4 bis 6 Stunden am Rückflufskühler. In der filtrirten und concentrirten Lösung wird die Magnesia wie gewöhnlich bestimmt; zweckmäfsig löst man den Phosphatniederschlag in Salzsäure und fällt nochmals mit Ammoniak.

Loir (2) zeigte, dafs *Buttersäure*, *Valeriansäure* und *Essigsäureanhydrid* bis zu einem gewissen Grade die Rolle von Aldehyden zu spielen vermögen. Sie verbinden sich mit Natriumdisulfit in wässeriger Lösung (42 Baumé bei 20°) zu krystallisirenden Verbindungen; sie reduciren Kaliumpermanganat schon bei Anwendung mäfsiger Wärme; sie geben mit Silberlösungen spiegelnde Niederschläge in Folge von Reduction. Die Disulfitverbindungen entstehen nur bei niederer Temperatur. Die oft 2 bis 4 mm langen Krystalle lassen sich durch Waschen mit eiskaltem Wasser oder Aether und durch Abpressen reinigen; mit verdünnter Schwefelsäure zerfallen dieselben in ihre Componenten. — *Essigsäureanhydrid* verbindet sich auch mit *Ammoniak*, wenn dasselbe in bis —20° abgekühltem Aether aufgelöst ist, zu einer krystallisirenden, in Aether unlöslichen Substanz. Bei höherer Temperatur lösen sich die Krystalle; wird die Flüssigkeit verdunstet, so hinterbleibt *Acetamid*. In Wasser lösen sich die Krystalle unter Bildung von Essigsäure und Ammoniak. — Dafür, dafs die einbasischen organischen Säuren sich auch wie Alkohole verhalten können, spricht nach Demselben das Folgende. *Benzoëessigsäureanhydrid* (aus Natriumacetat und Benzoylchlorid erhalten) giebt beim Behandeln mit Chlorwasser-

(1) Ber. 1879, 1581; Gazz. chim. ital. **9**, 519; vgl. JB. f. 1869, 763. — (2) Bull. soc. chim. [2] **32**, 164; Ann. chim. phys. [5] **18**, 125.

stoff Acetylchlorid, während *Essigbenzoësäureanhydrid* (aus Natriumbenzoat und Acetylchlorid) Benzoylchlorid liefert. Mit trockenem *Chlor* entsteht aus *Benzoëessigsäureanhydrid* bei 140° neben *Monochlorbenzoësäure* ein Destillat, welches sich mit Wasser sofort zersetzt ohne daſs sich Benzoësäure bildet; auf *Essigbenzoësäureanhydrid* wirkt Chlor erst bei 170° ein unter Bildung von Monochloressigsäure und Benzoylchlorid. In Bezug auf die äuſseren Eigenschaften und das Verhalten bei der Destillation gleichen sich beide Anhydride vollständig. Beide verbinden sich auch mit Natriumdisulfit.

A. Bernthsen (1) giebt im Anschluſs an frühere (2) Mittheilungen einen Beitrag zur Kenntniſs der *Imidothioäther* (3). Die Salze dieser Aether werden entweder aus dem entsprechenden *Nitril* und *Mercaptan* durch Salzsäure, oder aus dem Thiamid und Jodid resp. Bromid durch directe Vereinigung erhalten. — *Phenylacetimidothioäther* $C_6H_5CH_2C(NH)SC_2H_5$ ist ein Oel, welches sich sehr leicht in *Benzylcyanid* und Salzsäure spaltet und dessen alkoholische Lösung mit den Salzen schwerer Metalle Niederschläge giebt. Das *Jodid*, $C_{10}H_{14}NSJ$, ist in Wasser und Alkohol leicht löslich; aus 30° warmem Wasser kann es, unter theilweiser Zersetzung, in gelblichbraunen Prismen erhalten werden, die unter vorherigem Erweichen bei 115 bis 116° schmelzen. Das *Chlorid*, sowohl aus dem Jodid durch Chlorsilber, als auch aus Benzylcyanid, Mercaptan und Salzsäure erhalten, besteht aus Prismen, die in Wasser und Alkohol leicht löslich sind und welche bei 118 bis 121° schmelzen. Die rhombischen Blättchen des *Chloroplatinats* sind, bei gitterförmiger Anordnung, oft prismatisch verlängert und schmelzen unter 130°. — *Jodäthyl* und *Benzothiamid* vereinigen sich zu *jodwasserstoffsaurem Benzimidothioäthyläther* $C_6H_5C(NH)SC_2H_5$, HJ, welcher aus 30° warmem Wasser in schwachgelben, eigenthümlich riechenden Prismen vom Schmelzpunkt 142° krystallisirt,

(1) Ann. Chem. 197, 341. — (2) JB. f. 1878, 744. — (3) Pinner und Klein, JB. f. 1878, 828.

welche von C. Bodewig gemessen worden sind. [a : b : c = 1,1296 : 1 : 0,54107; β = 71°24'. +P ($\bar{1}$11); —P (111); —2P2 (211); —2P∞ (201); ∞P (110); ∞P∞ (010); ∞P∞ (100); 0P (001); P∞ (011). (110):(1$\bar{1}$0) = 94°1'; (010):(011) = 62°51'; ($\bar{1}$10):(011) = 81°56,5'. Spaltbarkeit vollkommen nach ∞P.] Die Krystalle färben sich bereits bei 80° dunkel. Das entsprechende Chlorhydrat, auch nach der Pinner'schen Methode erhalten, krystallisirt in dicken kurzen weifsen Prismen, deren wässerige Lösung sich bald zersetzt. Mit Quecksilberchlorid giebt dieses Chlorhydrat einen Niederschlag, aus dessen salzsaurer Lösung sich beim Kochen weifse Blättchen (C_2H_5SHgCl?) ausscheiden. Das Chlorhydrat schmilzt bei 188°. Das *Chloroplatinat* bildet centrisch gruppirte, zu Büscheln vereinigte grofse gelbe Nadeln. Der *Benzimidothioäthyläther* selbst ist ein stark riechendes Oel, welches bald in Benzonitril und Mercaptan zerfällt. — *Benzimidothiobenzylätherchlorhydrat* $C_6H_5C(NH)SC_7H_7$, HCl besteht aus weifsen Tafeln, die bei 181° schmelzen. Es ist in Wasser und in Alkohol weniger löslich wie die vorher beschriebenen analogen Verbindungen und zersetzt sich sehr leicht. Ein krystallisirendes Chloroplatinat konnte nicht erhalten werden.

H. Hager (1) bestimmt das *specifische Gewicht* von *Fetten*, indem Er sich aus Wasser, Glycerin und Alkohol Flüssigkeiten derselben Dichte darstellt. Das geschmolzene Fett läfst Hager, um Fetttropfen zu erhalten, aus nicht über 3 cm Höhe in Alkohol fallen. Auf eine Tabelle so gefundener specifischer Gewichte verschiedener Fette mufs verwiesen werden.

L. Prunier (2) theilt in ungemein weitschweifiger Weise Seine Versuche über die Zersetzung des amerikanischen Petroleums durch hohe Temperaturen mit; zum Theil ist über dieselben bereits referirt worden (3). In dem *Petrozen* und *Carbopetrozen*, Producten, welche bei der industriellen Destillation

(1) Pharm. J. Trans. [3] 10, 287. — (2) Ann. chim. phys. [5] 17, 5 bis 62; Bull. soc. chim. [2] 31, 293. — (3) JB. f. 1873, 320, 333, 347.

der zähen Rückstände des Petroleums gewonnen werden und die zuerst von Tweddle in den Handel gebracht worden sind, fand Prunier, zum Theil in Gemeinschaft mit R. David (1), *Anthracen*, *Chrysen*, *Pyren*, *Phenanthren*, *Chrysogen*, *Reten*, *Benserythren*, *Fluoranthen*, *Parachrysen*, *Paranthracen*, ein *isomeres Acenaphtylen* [Schmelzp. 101 bis 102°; Schmelzp. des *Pikrates* $C_{12}H_8$, $C_6H_3(NO_2)_3O$ 96 bis 98°] und, neben verschiedenen Paraffinen, wohl auch *Stilben*. Aufserdem ist im Petrozen ein bei 112° schmelzender *Kohlenwasserstoff* $(C_7H_2)_{2n}$ oder $C_{60}H_{18}$ enthalten; im Carbopetrozen fand sich ein *Kohlenwasserstoff* $(C_{12}H_2)_n$, der gegen 270° schmilzt, feine Nadeln bildet, sehr elektrisch und von blauer Fluorescenz ist und welcher verschiedene Pikrate liefert (2); ferner finden sich in jenen Substanzen auch Chinone, und zwar ist *Chrysochinon* in vorwiegender Menge vorhanden; ihm verdankt das Petroleum die blaue Fluorescenz. Petrozen, Carbopetrozen, *Thallen* sind grüne Substanzen von der Consistenz des Wallraths; bei ihrer Darstellung wird die Temperatur bis zur Coksbildung gesteigert; durch Auspressen und Krystallisation trennt man dieselben von Oelen und Paraffinen. Aus 50000 Fässern Petroleum werden nur einige Kilogramme dieser Substanzen erhalten. Thallen schmilzt gegen 110°, Petrozen bei 160 bis 190°, Carbopetrozen bei 200 bis 238°. — Ferner beobachtete Prunier, dafs die höheren ungesättigten *Kohlenwasserstoffe* sich sehr leicht mit *Benzol* und ähnlichen Lösungsmitteln verbinden; Derselbe fand auch, dafs diese Kohlenwasserstoffe, in Benzol gelöst, *Indigosulfat* schon bei gewöhnlicher Temperatur reduciren. — *Acetylen* vereinigt sich bei hoher Temperatur mit *Butylen* und *Amylen* zu *Butylacetylen* resp. *Amylacetylen*. — *Butylenbromür* wird durch nasc. Wasserstoff relativ leicht zu *Butylen* reducirt, welches sich nur in geringem Mafse condensirt.

(1) Bull. soc. chim. [2] **31**, 158. — (2) Das Pikrat $(C_6H_4)_2C_6H_3(NO_2)_3O$ schmilzt bei 35°; ein an Pikrinsäure ärmeres schmilzt bei 185°. Der Kohlenwasserstoff oxydirt sich leicht, ist unlöslich in Wasser, Alkohol und Aether, in der Hitze löslich in Petroleumäther, Benzol, Schwefelkohlenstoff, Eisessig und, allerdings nur wenig, in Chloroform.

Nach P. Tönnies (1) vereinigen sich *Amylen* und *Nitrosylchlorid* zu der gut krystallisirenden Verbindung $C_5H_{10}NOCl$, welche bei der Reduction *Amylamin* liefert. *Anethol* gab die Verbindungen $C_6H_4(OCH_3)C_3H_5.NOCl$ und $C_6H_4(OCH_3)(C_3H_5NH_2)$.

E. v. Wroblevsky (2) schlägt eine neue Schreibweise für *Structurformeln aromatischer Verbindungen* vor, welche darin besteht, dafs die mit dem Kohlenstoffring verbundenen Elemente in der betreffenden Reihenfolge geschrieben werden; so z. B. sind $C_6H_2ClH_2Cl$ oder $C_6(H_2Cl)_2$, C_6H_3ClHCl oder $C_6H_2(HCl)_2$, $C_6H_3Cl_2H$ die Formeln für Para-, Meta-, Orthodichlorbenzol. Um die Formeln der Orthoverbindungen von den empirischen Formeln zu unterscheiden, wird in ersteren ein Wasserstoffatom besonders geschrieben, also z. B. $C_6H_3Cl_2H$, $C_6H_2Cl_3H$ im Gegensatz zu $C_6H_4Cl_2$, $C_6H_3Cl_3$. Diese Darstellungsweise kann auch für Naphtalinderivate angewandt werden. Für die Bezeichnungen Ortho, Para, Meta gebraucht Derselbe die Adjectiven benachbart, symmetrisch, unsymmetrisch.

V. v. Richter (3) destillirte *Salze* der *Bernsteinsäure* mit *Kali*, *Natron*, *Magnesia*, *Kalk* und *Bleioxyd* unter verschiedenen Bedingungen und erhielt als Destillate eine wässerige Lösung von Hydrochinon sowie dunkelgefärbte Oele. Wurde die bei 160 bis 250° siedende Partie mit Zinkstaub destillirt, so entstand neben anderen Producten auch *Benzol*. — *Bernsteinsäureäthylenäther* wurde mittelst Bromäthylen dargestellt; er siedet bei 212° und neben ihm entsteht in geringer Menge eine feste polymere Verbindung; aus dem Aether liefs sich bei Destillation mit Zink ein Benzolderivat nicht erhalten.

J. Post und E. Hardtung (4) fanden, dafs *o-Mononitroamido-* bezw. *o-Diamidophenol* beim *Sulfuriren* dieselbe Verbindung giebt wie die entsprechende Metaverbindung. Die Angaben von Meyer und Stüber (5) und von Limpricht (6) wurden bestätigt; beim Sulfuriren von Nitrobenzol entstanden

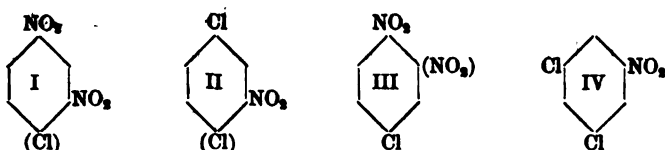
(1) Ber. 1879, 169. — (2) Ber. 1879, 161. — (3) J. pr. Chem. [2] 20, 205. — (4) Ber. 1879, 1460. — (5) JB. f. 1873, 693, 695. — (6) JB. f. 1875, 630, 794.

78,6 Proc. *α-Nitrosulfobenzolsäure*, von Anilin 55,2 Proc. *Sulfanilsäure*. Die Amidosulfobenzolsäuren lassen sich am besten durch Krystallisation aus wässeriger Lösung von einander trennen.

Nach A. Adrianowsky und Gustavson (1) giebt *Aluminiumchlorid* mit *Essigsäureanhydrid* bei gewöhnlicher Temperatur Acetylchlorid und Aluminiumacetat. Mit *Schwefligsäureanhydrid* verbindet sich Aluminiumchlorid, vorzüglich bei 50 bis 60° zu $AlCl_2SO_2Cl$, einem röthlich gefärbten, dickflüssigem Liquidum, welches bei — 10° zu einer glasartigen Masse erstarrt. Beim Erwärmen im geschlossenen Rohre im Wasserbade erlangt das Oel die Consistenz wasserfreien Glycerins; bei der Destillation zersetzt es sich in seine Componenten und in Chlorschwefel und Aluminiumsulfat. Von Wasser wird die Verbindung energisch zersetzt; mit Benzol reagirt sie, vorzüglich bei Gegenwart von Aluminiumchlorid, unter Entwicklung von Salzsäure; nach dem Behandeln des Reactionsproductes mit Wasser und Salzsäure wird *benzolschweflige Säure* erhalten. Die Reaction verläuft nach folgenden Gleichungen: I. $AlCl_2SO_2Cl + C_6H_6 = HCl + AlCl_2 . SO_2 . C_6H_5$. II. $AlCl_2 . SO_2 . C_6H_5 + 2 H_2O = Al(OH)_2 . SO_2 . C_6H_5 + 2 HCl$. III. $2 Al(OH)_2 . SO_2 . C_6H_5 + 6 HCl = Al_2Cl_6 + 2 C_6H_5SO_2H + 4 H_2O$. Zur Erklärung der von Friedel und Crafts (2) studirten Reaction zwischen Aluminiumchlorid, Säureanhydriden und Benzol nimmt Gustavson an, daſs sich Chlorverbindungen und $C_6H_6 + 6 AlCl_3$ bilden, welche unter Salzsäureentwicklung auf einander wirken.

F. Beilstein und A. Kurbatow (3) zeigen, daſs *Chlornitrobenzole* von unsymmetrischer Lagerung durch Schwefelwasserstoff nicht reducirt werden, sondern daſs das neben einer Nitrogruppe befindliche Chloratom durch Schwefel oder die Gruppe SH ersetzt wird. Nur bei symetrischer Lagerung findet eine Reduction der Nitrogruppe statt. So wird z. B. in I und II das Chloratom:

(1) Ber. 1879, 688 (Corresp.), 858 (Corresp.). — (2) JB. f. 1877, 320; f. 1878, 384, 739. — (3) Ann. Chem. 197, 341.



in III eine Nitrogruppe durch Schwefel resp. SH ersetzt; bei IV dagegen findet Reduction der Nitrogruppe statt. — Die Details dieser Untersuchung sind bereits mitgetheilt (1).

Cyanverbindungen.

J. Dewar (2) stellte Versuche an über die *Bildung von Cyanwasserstoff* im *elektrischen Flammenbogen*. Die Kohlen waren durchhöhlt, so dafs Gase durch dieselben geleitet werden konnten. Die folgenden Resultate wurden vorzüglich mit Siemens' magneto-elektrischer Maschine erhalten; Meritan's Maschine gab oft keine Resultate. Wurde Luft durch die negative Kohle geleitet (1 l per Minute), so bildete sich Cyanwasserstoff, dessen Menge vermehrt wurde, wenn die Gase durch die positive Kohle gingen. Strich Wasserstoff durch den positiven Pol, so entstand *Acetylen*. Dewar glaubt, dafs am positiven Pole Acetylen und Stickstoff sich nach folgender Gleichung umsetzen : $C_2H_2 + 2N = 2CNH$. Wurden die Kohlen nicht durch Chlor und Wasserstoff gereinigt, so trat auch immer Schwefelwasserstoff auf.

J. Guareschi (3) fand, dafs *Blausäure* sich als Reactionsproduct zeigt sowohl bei der Oxydation von Thialdinen und ähnlichen Körpern mittelst Kaliumpermanganat (4), als auch bei Einwirkung von *Salpetersäure* (spec. Gew. 1,19) auf *Sulfocyanate* und *Senföle*. — Bei zwei mit Cyankalium vergifteten Kaninchen konnte bei einer Temperatur von 10 bis 12° (im Monat März) die *Blausäure* wohl noch nach 8 Tagen, aber nicht mehr nach 4 Wochen *nachgewiesen* werden.

(1) JB. f. 1878, 430. — (2) Lond. R. Soc. Proc. 29, 188; Chem. News 39, 282. — (3) Ber. 1879, 1699 (Corresp.). — (4) JB. f. 1878, 358, 838.

E. Baudrimont (1) fand, dafs höchstens 2 Mol. *Cyankalium* und 5 Mol. *Kaliumpermanganat* auf einander einwirken und zwar um so leichter, je höher die Temperatur und je stärker die Concentration der Lösung. In saurer Lösung geht die Reaction weniger schnell vor sich; ihre Producte sind: Harnstoff, Kohlensäure, Salpetersäure, salpetrige Säure, Oxal- und Ameisensäure und ferner, durch Zersetzung des Harnstoffs, Ammoniak. Ameisen- und Oxalsäure entstehen nur in saurer Lösung.

Leitet man nach A. Étard (2) *schweflige Säure* durch eine circa 40procentige kalt gehaltene Lösung von *Cyankalium*, so entwickelt sich Blausäure, die Flüssigkeit färbt sich braun und nach einigen Tagen scheiden sich Krystalle von *Kaliumcyansulfit* SO_2CNK, H_2O aus, die durch Umkrystallisiren aus Wasser unter Zusatz von Thierkohle gereinigt werden. So erhält man harte Nadeln, die zu sphärischen Massen vereinigt sind, die sich in heifsem Wasser ohne Zersetzung lösen und welche von heifsen Alkalien unter Ammoniakentwicklung aufgenommen werden. Die wässerige Lösung dieser Krystalle reducirt Gold- und Silbersalze; bei der trockenen Destillation zerlegt sich das Kaliumcyansulfit in Wasser, schweflige Säure, Sulfat und Sulfocyanür; mit Phosphorchlorid destillirt liefert das Salz Thionylchlorid, Phosphoroxychlorid, Kaliumchlorid und eine Cyanphosphorverbindung, die sich auch direct aus Phosphoroxychlorid und Cyankalium bildet und wie Baumwachs aussieht. Das Kaliumcyansulfit ist giftig; nachdem seit einer Stunde das Salz durch die Haut aufgenommen, zeigte sich beim Frosche die untere Rückgratsgegend noch sehr reizbar. — Fügt man zu einer Lösung von Kaliumcyansulfit eine verdünnte Säure, so scheidet sich ein weifses krystallinisches Pulver von *Kaliumdicyansulfit* $SO_2CNK, SO_2CNH, 3 H_2O$ aus, welches aus mikroskopischen kugeligen Aggregaten besteht. In kaltem Wasser ist dieses Salz sehr wenig löslich und von heifsem wird es zersetzt; es reducirt in der Wärme Gold- und Silbersalze. — Sättigt man die Mutterlaugen von Kaliumcyansulfit mit schwefliger Säure, entfärbt und concentrirt man sie

(1) Compt. rend. 89, 1115. — (2) Compt. rend. 88, 649.

dann und läfst sie einige Tage stehen, so scheiden sich anscheinend octaëdrische irisirende Krystalle der Zusammensetzung SO_2CNK, SO_3KH aus.

Nach H. Lescoeur und A. Rigaut (1) genügen Spuren von *Cyankalium,* um reine Cyanwasserstoffsäure unter beträchtlicher Volumvergröfserung in eine schwarze Masse (Azulmin) überzuführen, die aus Polymeren von CNH zu bestehen scheint. Derselben läfst sich durch Aether oder kochendes Benzol eine in farblosen glänzenden Blättchen krystallisirende Verbindung der Zusammensetzung CNH entziehen. Dieselbe löst sich wenig in kaltem, leichter in heifsem Wasser und Alkohol und besitzt einen sehr bitteren Geschmack; die wässerigen Lösungen, welche sich sehr leicht unter Abscheidung brauner Flocken zersetzen, geben mit Platinchlorid eine grüne Färbung. Die Substanz ist eine schwache, in Säure leicht lösliche Base; eine Verbindung mit Salzsäure $(CNH)_3$, $3HCl + 3H_2O$ besteht aus einer amorphen, hygroskopischen schwarzen Masse, die sich im Exsiccator in das Hydrochlorid $(CNH)_3HCl$ verwandelt. Die beschriebene *Tricyanwasserstoffsäure,* ebenso wie die mit ihr entstehenden vollständig unlöslichen schwarzen Substanzen, verwandeln sich unter Einflufs von Luft und Feuchtigkeit in neue Verbindungen; eine von ihnen erhält man, wenn man das Azulmin, welches vom Hydrat der Cyanwasserstoffsäure (2) herrührt, mit siedendem Alkohol behandelt. Aus diesem setzt sich ein rothes, in Wasser unlösliches Pulver der Formel $(CNH)_3H_2O$ ab; seine rothe alkoholische Lösung giebt mit Platinchlorid gleichfalls eine Grünfärbung. — Vielleicht ist diese Tricyanwasserstoffsäure mit dem Wippermann'schen Körper (3) identisch.

A. Guyard (4) unterscheidet zwei Classen von *Oxydhydraten*: die Oxydhydrate von Baryum, Calcium, Magnesium,

(1) Compt. rend. **89**, 310; Ber. 1879, 2162; vgl. JB. f. 1869, 309, 310. — (2) JB. f. 1869, 309. Wahrscheinlich meinen Lescouer und Rigaut eines der hier erwähnten Hydrate; Ber. 1879, 2162 ist für acide cyanhydrique hydraté feste Cyanwasserstoffsäure gesetzt. — (3) JB. f. 1874, 297. — (4) Bull. soc. chim. [2] **31**, 436.

Zink, Cadmium, Nickel, Kobalt, Kupfer, Eisen (FeO), Mangan, Quecksilber (HgO) und Silber lösen sich in ammoniakalischen Ammoniaksalzen und werden in Gegenwart von ammoniakalischem weinsaurem Ammoniak durch *Ferrocyankalium* als *Ferrocyanüre* gefällt; die Oxydhydrate von Eisen (Fe_2O_3), Mangan (Mn_2O_3), Blei, Zinn, Wismuth, Antimon, Vanadin, Titan, Uran und Aluminium zeigen diese Eigenschaften nicht.

Derselbe (1) erhielt *Ferrocyankupferammoniak*, indem Er eine möglichst kupferreiche ammoniakalische Kupfersalzlösung mit Ferrocyankalium versetzte. Der entstandene Niederschlag läfst sich bei 100° trocknen, ist fettig anzufühlen und von ockerartiger Beschaffenheit. Wird derselbe auf 150 bis 170° an der Luft erhitzt, so entweichen Cyan und Ammoniak unter gleichzeitiger Absorption von Sauerstoff und indem sich ein violettes metallischglänzendes *Oxyferrocyankupferammoniak* bildet. Letzteres geht unter fortwährendem Verlust von Cyan und Ammoniak bei 200° in ein blaues, bei 250° in ein grünes Salz über; erhitzt man bis 300°, so hinterbleiben die Oxyde von Kupfer und Eisen. Die Oxyferrocyanverbindungen sind licht- und luftbeständig; als Pigmente lassen sie sich nicht verwenden, geringer Deckfähigkeit wegen.

O. Bernheimer (2) erhielt *Tetramethylammoniumferricyanid* $[(CH_3)_4N]_6Fe_2Cy_{12} + 6H_2O$ durch Behandeln von überschüssigem Silberferricyanid mit einer Lösung von *Tetramethylammoniumjodid*. Die neue Verbindung besteht aus kleinen Krystallen, die das Aussehen quadratischer Täfelchen besitzen und sich schon unter 100° zersetzen; ihre Lösung mufs durch Verdunsten über Schwefelsäure im Vacuum concentrirt werden. Das Ferricyanid ist in Wasser leicht, in warmem Alkohol schwierig, in kaltem Alkohol und Aether gar nicht löslich; beim Erhitzen schwärzt und zersetzt es sich ohne zu schmelzen; seine wässerige Lösung verhält sich gegen Eisensalze und gegen concentrirte Schwefelsäure wie das Ferridcyankalium. — *Tetra-*

(1) Bull. soc. chim. [2] **31**, 485. — (2) Ber. 1879, 408; Wien. Acad. Ber. (2. Abth.) **79**, 296.

äthylammoniumferricyanid ähnelt der Methylverbindung sehr; doch krystallisirt es mit 8 Mol. Wasser.

Ueber das von A. Descamps (1) dargestellte *Kobaltcyanür* wurde bereits referirt (2). Das aus demselben erhaltene *Kaliumkobaltcyanür* ist nur bei niederer Temperatur beständig; es bildet amethystfarbige Nadeln. Das entsprechende orangegelbe *Bleikobaltcyanür* ist gleichfalls sehr zersetzlich; durch Schwefelwasserstoff wird aus ihm die sehr unbeständige, in absolutem Alkohol, Aether und Chloroform unlösliche *Kobaltcyanwasserstoffsäure* erhalten. Mit Kobaltsalzen giebt das Kaliumkobaltcyanür einen grünen Niederschlag von *Kobaltkaliumkobaltcyanür*, mit Eisenchlorid bildet sich eine violette Fällung, mit Baryt- und Strontiansalzen entstehen gelbe Niederschläge.

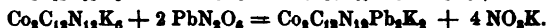
J. Schuler (3) beschreibt im Anschlufs an Seine frühere Abhandlung (4) einige *Kobaltidcyanverbindungen.* Als Ausgangsmaterial für dieselben dient das bereits von Zwenger (5) dargestellte *Kobaltidcyanblei*, welches nach Schuler die Formel $Co_2(CN)_{12}Pb_3 + 7\,aq$ besitzt. Zu dessen Darstellung wiederum geht man vom *Kobaltidcyanbaryum* aus, welches nach Weselsky's Methode (6) erhalten wurde. Das Bleisalz verwittert unter Verlust von 3 Mol. Wasser; aus kalt gesättigten Lösungen scheidet es sich in gelblichen prismatischen Krystallen ab; 1 Thl. Salz wird bei 18° von 1,77, bei 19° von 1,63 Thl. Wasser gelöst. In absolutem Alkohol ist die Verbindung. unlöslich. — *Kobaltidcyanblei-Bleioxydhydrat* $Co_2(CN)_{12}Pb_3(PbO_2H_2)_3 + 11\,aq$ erhält man in kleinen würfelähnlichen blafsgelben glasglänzenden Krystallen, wenn man 1 Thl. Kobaltidcyanblei, 2,5 Thl. Wasser und 5 Thl. Bleiessiglösung miteinander kocht und dann die Lösung filtrirt (7). Wendet man 3 bis 4 Thl. Wasser an, so wird die

(1) Bull. soc. chim. [2] **31**, 49. — (2) JB. f. 1878, 331. — (3) Wien. Acad. Ber. (2. Abth.) **79**, 302. — (4) JB. f. 1878, 330. — (5) JB. f. 1847 und 1848, 479. — (6) JB. f. 1868, 313; f. 1869, 318. — (7) 1500 g Bleizucker, 70 ccm Wasser und 500 g frisch geglühtes Bleioxyd werden erhitzt, bis die Schmelze gleichmäfsig gelb geworden; dieselbe wird in 4,5 l Wasser aufgenommen.

Ausbeute schlechter, die Krystalle jedoch werden gröfser. Dieselben sind in Wasser und Alkohol nicht löslich; von heifsem Bleiessig werden sie aufgenommen. Sie verwittern fast nicht; beim Kochen mit Wasser verwandeln sie sich in ein weifses Pulver von basischerem Salz. — *Kobaltidcyanblei-Bleinitrat* $Co_2(CN)_{12}Pb_3$, PbN_2O_6 + 12 aq kann auf die durch folgende Gleichungen angedeutete Weise dargestellt werden :


$$Co_2C_{12}N_{12}K_6 + 4\,PbN_2O_6 = Co_2C_{12}N_{12}Pb_3PbN_2O_6 + 6\,NO_3K\ ;$$


$$2\,Co_2C_{12}N_{12}K_6 + 6\,PbN_2O_6 = Co_2C_{12}N_{12}Pb_3PbN_2O_6 + 10\,NO_3K + Co_2C_{12}N_{12}Pb_2K_2\ ;$$


$$Co_2C_{12}N_{12}K_6 + 2\,PbN_2O_6 = Co_2C_{12}N_{12}Pb_2K_2 + 4\,NO_3K.$$

Man erhält es auch durch Erhitzen wässeriger Lösungen von Kobaltidcyanblei mit Bleinitrat. Es bildet farblose glasglänzende Nadeln, von denen sich 1 Thl. in 16,91 Thl. Wasser bei 18°, in 16,79 Thl. Wasser bei 19° löst. Bei 200° verliert das Salz 11 Mol. Wasser, bei höherer Temperatur zersetzt es sich. — *Kobaltidcyanbleikalium* $Co_2C_{12}N_{12}Pb_2K_2$ + 6 aq wird aus Kobaltidcyankalium (1 Mol.) und Kobaltidcyanblei erhalten und bildet glänzende gelbliche sechsseitige Tafeln. Bei 18° löst sich 1 Thl. Salz in 6,74 Thl. Wasser. *Kobaltidcyanbleiammonium* gleicht in Verhalten und Zusammensetzung dem Kaliumsalz. 1 Thl. löst sich bei 19° in 8,31 Thl. Wasser. Beide Salze verwittern nicht und sind in Alkohol von 33 Volproc. etwas löslich.

Ueber die von J. Herzig (1) aufgefundenen neuen *Cyanursäuren* wurde bereits berichtet (2).

E. v. Meyer (3) schliefst aus dem Verhalten des *Kyanäthin* gegen *Jodäthyl* und *Acetylchlorid*, dafs dasselbe eine tertiäre Base sei. Beim Erhitzen auf 180 bis 200° mit verdünnter Schwefelsäure oder Salzsäure verwandelt sich Kyanäthin unter Abspaltung von Ammoniak und Aufnahme der Elemente des Wassers in eine gut krystallisirende Base $C_9H_{14}N_2O$; dieselbe ist einsäurig und bildet leicht lösliche schön krystallisirende Salze.

(1) Ber. 1879, 170. — (2) JB. f. 1878, 384. — (3) J. pr. Chem. [2] 19, 484.

Nitrile, Cyanamid und Verwandtes

E. Erlenmeyer (1) fand in Gemeinschaft mit S. C. Passavant, dafs *Aldehydammoniak* und 30 bis 35 procentige Blausäure unter Bildung von *Amidopropionitril, Imidopropionitril, Hydrocyanaldin* und *Parahydrocyanaldin* bei Gegenwart von verdünnten Säuren (zweckmäfsig Schwefelsäure, die mit 3 Vol. Wasser versetzt ist) auf einander einwirken. Es scheint immer zuerst Amidopropionitril zu entstehen, welches zum Theil in Imidopropionitril übergeht, und dieses vereinigt sich mit noch vorhandenem Amidopropionitril unter Austritt von Ammoniak zu Hydrocyanaldin. Wendet man bei diesen Versuchen concentrirtere Blausäure an, so verschlechtert sich die Ausbeute an Cyanverbindungen; dieselbe wird überdiefs durch unbekannte Umstände stark beeinflufst. Erlenmeyer löste Aldehydammoniak in so viel 30procentiger Blausäure, dafs für 1 Mol. des ersteren 1 Mol. Cyanwasserstoff vorhanden war. Wird alsdann verdünnte Säure vorsichtig bis zur sauren Reaction zugefügt, so scheidet sich unter gleichzeitiger Wärmeentwicklung Amidoproprionitril in Oeltropfen aus, löst sich aber bei Zusatz eines Ueberschusses von Mineralsäure wieder auf. Nach mehreren Tagen scheiden sich lange Krystalle von *Imidopropionitril* (2), nach mehreren Wochen kurze von Hydrocyanaldin und darauf solche von Parahydrocyanaldin aus. Imidopropionitril tritt immer in relativ gröfster Menge auf. Wird das anfangs ausgeschiedene Amidopropionitril abgehoben und mit dem gleichen Volumen 20 procentiger Salzsäure versetzt, so scheidet sich aus dieser Lösung nur Hydrocyanaldin aus. — *α-Amidopropionitril* $CH_3CH(NH_2)CN$ wird bei Anwendung von Salzsäure gelb oder braun, bei Anwendung von Schwefelsäure fast farblos erhalten. Beim Trocknen verliert es stets Ammoniak und geht zum Theil in Imdoproprionitril über. Wird das Amidonitril sofort nach seiner Entstehung in Aether gelöst, darin mit Chlorcalcium getrocknet und dann mit trockener Salzsäure behandelt, so scheidet

(1) Ann. Chem. 200, 120. — (2) JB. f. 1878, 342 (Krystallbestimmung).

sich ein krystallinischer Niederschlag ab, aus dessen wässeriger mit Platinchlorid versetzter Lösung beim Verdunsten über Schwefelsäure Krystallnadeln des *Chloroplatinats* $(C_3H_7N_2)_2PtCl_6$ erhalten werden. Beim Kochen mit Salzsäure zersetzt sich das Platinsalz nach folgender Gleichung quantitativ unter Bildung von *Alaninchlorhydrat*: $(C_3H_7N_2)_2PtCl_6 + 4H_2O + 2HCl = 2C_3H_8NO_2Cl + PtCl_6N_2H_8$. *α-Imidopropionitril* $\left.\begin{matrix}CH_3\\CN\end{matrix}\right\}CH.NH.CH\left\{\begin{matrix}CH_3\\CN\end{matrix}\right.$ krystallisirt in glänzenden farblosen Nadeln vom Schmelzpunkt 68°, löst sich leicht in Alkohol und Aether, weniger leicht in Wasser und sublimirt bei langsamem Erhitzen in feinen Nadeln. Bei raschem Erhitzen zersetzt es sich unter Braunfärbung. Seine heifse wässerige Lösung giebt mit Silbernitrat eine Fällung von Cyansilber; beim Erhitzen mit Kalilauge bilden sich aus dem Imid Ammoniak und Aldehyd. α-Imidopropionitril ist identisch mit der bereits von Urech (1) dargestellten Verbindung. Sein *Chlorhydrat*, durch Einleiten von Salzsäure in die ätherische Lösung erhalten, ist ein weifses, krystallinisches, in absolutem Alkohol reichlich lösliches Pulver. In Wasser löst es sich unter Zersetzung; durch Aether läfst sich dieser Lösung die Imidoverbindung selbst entziehen. Kocht man das Imidonitril mit Barytwasser, bis die Ammoniakentwicklung vorüber ist, so hinterbleibt nach der Entfernung des überschüssigen Baryts beim Eindampfen der Lösung syrupförmiges *dilactamids. Baryum* $(C_6H_{10}NO_4)_2Ba$, welches durch Erhitzen auf 100° oder Eintragen in absoluten Alkohol als amorphes, hygroskopisches Pulver erhalten wird. Das *Calcium*salz gleicht dem Baryumsalz; die *Dilactamidsäure* selbst, welcher Erlenmeyer folgende Formel giebt: $(CH_3.CH.COOH)-(ONH_2)=(CH_3.CH.CO)$, besteht gleichfalls aus einem hygroskopischen amorphen Pulver, das in Aether und Alkohol unlöslich ist. — *Nitrosoïmidopropionitril* $C_6H_8N_4O$ bildet sich, wenn eine salpeters. Lösung des Imidonitrils mit salpetrigs. Kali bis zur bleibenden Grünfärbung versetzt wird. Es ist ein schwach gelb gefärbtes Oel, schwerer wie Wasser

(1) JB. f. 1878, 459.

und darin unlöslich. Mit Phenol und Schwefelsäure zeigt es die Liebermann'sche Reaction; beim Erhitzen zersetzt es sich unter Entwicklung brauner, nach Blausäure und Aldehyd riechender Dämpfe. — *Hydrocyanaldin* schmilzt bei 115°, sublimirt unzersetzt und krystallisirt besonders gut in klinorhombischen Krystallen aus einer ätherischen Lösung von Imidopropionitril. 100 Thl. absoluter Alkohol lösen bei 18° 1,27 Thl., 100 Thl. Wasser bei 20° 0,18 Thl. Hydrocyanaldin. Am reichlichsten löst es sich in Aceton; aus heifser Essigsäure setzt es sich beim Erkalten in blumenkohlartigen Aggregaten ab. Beim Erhitzen wird die wässerige Lösung durch Silbernitrat unter Bildung von Cyansilber zersetzt; Kalilauge wirkt gleichfalls erst beim Kochen auf Hydrocyanaldin ein, indem Ammoniak und Aldehyd entweichen. Derselbe giebt dem Hydrocyanaldin die folgende Constitutionsformel : $[CH(CH_3)(CN)]_3N$. — *Parahydrocyanaldin* $(C_9H_{12}N_4)_n$ bildet rhombische Krystalle, schmilzt bei 230 bis 232° und sublimirt bei langsamem Erhitzen; es ist in Aether unlöslich, schwerlöslich in Alkohol, leicht löslich in Aceton. 100 Thl absoluten Alkohols lösen 0,04 Thl. bei 18°; 100 Thl. Wasser von 20° lösen 0,01 Thl. Gegen Silbernitrat und Kalilauge verhält sich die Paraverbindung wie Hydrocyanaldin. Das letztere bildet sich auch, wenn man 1 Mol. Amidopropionitril und 1 Mol. Imidopropionitril mit der zur Ammoniakbildung nöthigen Salzsäuremenge längere Zeit unter häufigem Umschütteln bei gewöhnlicher Temperatur stehen läfst.

Die von H. Strecker (1) aus Aldehydammoniak und Blausäure bei Abwesenheit von Salzsäure gewonnene Basis konnte Erlenmeyer nicht wiedererhalten; an ihrer Stelle entstanden gewöhnlich Imidopropionitril, Amidopropionitril und braune zähe Massen.

Unter den Producten der *trockenen Destillation* der *Runkelrübenmelasse* hat C. Vincent (2) jetzt (3) auch *Propionitril, Isobutyronitril* und *Valeronitril* aufgefunden.

(1) JB. f. 1864, 416. Auch die Existenz der Base, welche der *Leucinbildung* vorangehen soll, bezweifelt Erlenmeyer. Vgl. JB. f. 1865, 366; f. 1870, 796. — (2) Bull. soc. chim. [2] 31, 156. — (3) JB. f. 1877, 1190.

J. v. Hörmann (1) stellte das *Nitril* einer *Oxychlorbuttersäure* $C_3H_6ClO . CN$ dar, indem Er *Epichlorhydrin* mit überschüssiger absoluter Blausäure 120 bis 150 Stunden auf 40 bis 70° im geschlossenen Rohr erhitzte. Das durch Ausschütteln mit Aether gewonnene Nitril besteht aus einer beweglichen eigenthümlich riechenden Flüssigkeit, welche sich auch in Wasser und Alkohol löst und die über 200° unter Verkohlung und Salmiakbildung sich zersetzt. Durch Erhitzen mit verdünnten Säuren geht das Nitril in eine Säure über; aber weder diese noch ihre Salze waren in krystallisirtem analysirbarem Zustande zu erhalten. Ueber Schwefelsäure verwandelt sich die syrupöse Säure in eine gummiartige Masse, die erst bei längerem Kochen sich in Wasser löst.

Nach A. Pinner (2) setzen sich *Chlorallyl* (1 Vol.), *Weingeist* (1 Vol.), Wasser (1 Vol.) und Cyankalium (gut gepulvert und etwas mehr wie 1 Aeq.) bei mehrwöchentlichem Stehen ihrer Mischung in *Brenzweinsäure*, *Propylencyanid*, *Triallylamin* und die schon von Rinne (3) beschriebene Verbindung von *Cyanallyl* und *Alkohol* um. Die vom Salzgemisch getrennte Reactionsflüssigkeit, welche alkalisch reagirte, wurde destillirt; hierbei gehen Tryallylamin, Chlorallyl und Weingeist über; der Rückstand besteht aus zwei Schichten; die obere Schicht giebt beim Fractioniren die Rinne'sche Verbindung und Propylencyanid; aus der unteren Schicht läſst sich nach dem Ansäuern *Brenzweinsäure* mittelst Aethers ausziehen. — *Propylencyanid* (4) ist eine farblose, schwach gelbliche, bei 252 bis 254° siedende Flüssigkeit; dieselbe erstarrt in der Kälte zu Prismen, welche bei 12° schmelzen; beim Verseifen liefert sie Brenzweinsäure. — *Triallylamin* siedet bei 150 bis 151°; die Lösung seines *Chlorhydrats* hinterläſst beim Eindampfen auf dem Wasserbade eine groſsstrahlig krystallinische Masse, aus der sich ein ziemlich lösliches, in groſsen Prismen krystallisirendes *Chloroplatinat* $2[(C_3H_5)_3N . HCl]PtCl_4$ gewinnen läſst. Verdunstet man dagegen

(1) Ber. 1879, 23. — (2) Ber. 1879, 2053. — (3) JB. f. 1873, 328. — (4) JB. f. 1878, 320.

die Chlorhydratlösung über Schwefelsäure, so entsteht ein leicht löslicher, amorpher zäher Körper, welcher ein fast unlösliches und amorphes Platindoppelsalz giebt. — In wässeriger Lösung setzen sich Chlorallyl und Cyankalium nur äufserst langsam und unvollständig um; neben Cyanallyl bilden sich nur sehr geringe Mengen von Brenzweinsäure. — Läfst man eine Lösung von *Cyanallyl* in rauchender Salzsäure ungefähr 12 Stunden stehen, so scheidet sich beim nachherigen Neutralisiren ein schnell erstarrendes Oel ab. Aus Aether krystallisirt die in Wasser ziemlich lösliche Verbindung in seideglänzenden Nadeln vom Schmelzpunkt 159°; sie scheint ein *Crotonamid* $C_4H_5ONH_2$ zu sein. Erhitzt man dagegen Cyanallyl und Salzsäure 1 bis 2 Stunden auf 50 bis 60°, so läfst sich dann durch Aether nach Pinner eine *Monochlorbuttersäure* extrahiren. Allerdings stimmen die Zahlen für die Säure sowohl wie für das Silbersalz mit den von der Theorie verlangten schlecht überein. — Durch Kalilauge wird Cyanallyl erst bei 50 bis 60° und Anwendung alkoholischer Lösungen angegriffen. — Die Rinne'sche Verbindung wird durch Salzsäure schon bei gewöhnlicher Temperatur in *Aethoxybuttersäureamid* (Schmelpunkt 71°) verwandelt; wird sie einige Stunden mit Salzsäure erwärmt, so bildet sich *Aethoxybuttersäure* selbst, wohl neben *Oxybuttersäure*. Der aus dem *Kaliumsalz* dargestellte *Aethyläther* siedete bei 172 bis 175° und bestand wahrscheinlich gleichfalls aus einem Gemenge.

Nach C. Bodewig (1) krystallisirt *Benzoylcyanid* monosymmetrisch. a : b : c = 2,65654 : 1 : 2,84033; β = 60°51'. Formen : $+$ P∞($\bar{1}$01), 0P(001), ∞P∞(100), ∞P(110). Die Krytalle sind Zwillinge nach (100). (100) : (110) = 66°41'; (100) : (001) = 60°51'; ($\bar{1}$01) : (001) = 62°50'. Ebene der optischen Axen parallel ∞P∞.

Derselbe (2) hat auch *Cyanakrinyl* C_8H_7NO, Schmelzpunkt 69° (3), gemessen. Dasselbe krystallisirt monosymmetrisch : a : b : c = 0,68728 : 1 : 0,79306; β = 86°12'. Formen : 0P(001),

(1) Zeitschr. Kryst. 3, 406. — (2) Zeitschr. Kryst. 3, 411. — (3) JB. f. 1870, 861.

∞P (110), —P (111), —P∞ (101), +P∞ (1̄01), ∞P2 (120), ∞P∞ (010). (001) : (111) = 52°23′; (111) : (11̄1) = 53°19′; (110) : (111) = 34°29,5′. Unvollkommen spaltbar nach (111). Ebene der optischen Axen ist (010).

M. Fileti (1) erhielt sowohl aus *Amygdalin* wie aus *Kirschlorbeeröl* bei Reduction in verdünnten Lösungen mit Zink und Salzsäure *Phenyläthylamin* $C_6H_5CH_2CH_2NH_2$. Das *Chlorhydrat* dieser Base krystallisirt in grofsen sublimirbaren Blättern vom Schmelzpunkt 217°. Die freie Base besteht aus einer blätterigen Masse und schmilzt bei 101 bis 104°. Ein Gemenge von *Benzaldehyd* und *Cyanwasserstoff* gab bei der Reduction nur *Aethylamin*, beim Behandeln mit Chlor *Chlorbenzoylchlorid* und Salmiak.

G. Prätorius-Seydler (2) erwärmte *Cyanamid* mit *Hydroxylaminchlorhydrat* in alkoholischer Lösung bis die Reactionen beider Körper verschwunden waren. Durch alkoholisches Platinchlorid wurde aus der eingeengten Lösung neben Platinsalmiak auch *Oxyguanidinchloroplatinat* $[CN_3H_5O . HCl]_2PtCl_4$ ausgeschieden. Dieses Platinsalz ist sehr leicht zersetzlich und giebt, zumal an feuchter Luft, Untersalpetersäure aus. Oxyguanidinchlorhydrat konnte aus ihm nicht dargestellt werden. — In absolut ätherischer Lösung auf dem Wasserbade erwärmt zersetzen sich *Cyanamid* und *Salicylsäure* in Harnstoff und *Salicylsäureäther* : $2[C_6H_4(OH)COOH] + CN_2H_2 + 2C_2H_5OH = CON_2H_4 + 2[C_6H_4(OH)COOC_2H_5] + H_2O$. Auch bei Einwirkung von Milchsäure auf Cyanamid bildet sich Harnstoff; bei Einwirkung von *Cyanamid* auf *Phenol* und auf *Thiacetsäure* entstehen gut krystallisirte Körper.

L. Joussellin (3) fand, dafs *Nitrosoguanidin* (4) mit concentrirter Salpetersäure zwei Salze bildet und dafs seine Lösung in Wasser, wenn sie mit etwas Kalilauge und einem Tropfen

(1) Ber. 1879, 296 (Corresp.). Vgl. Schiff, JB. f. 1869, 757. Derselbe fafst *Amygdalin* als *Amygdalinsäurenitril* auf $C_{12}H_{14}O_3\begin{cases}(OH)_7\\ O . C_7H_7 . CN\end{cases}$. — (2) J. pr. Chem. [2] 19, 399. — (3) Compt. rend. 88, 814; Ber. 1879, 1707. — (4) JB. f. 1877, 352.

Ferrisulfatsolution versetzt wird, eine purpurrothe Farbe annimmt. Durch *Reductionsmittel* wird Nitrosoguanidin in eine gelbe, amorphe, sehr zersetzliche Substanz CH_4N_3O übergeführt. Ferner empfiehlt Derselbe (1) zur Darstellung der *Guanidinsalze*, nicht vom Carbonat, sondern vom Sulfocyanat auszugehen. Erhitzt man letzteres mit Salpetersäure, so bildet sich auch eine geringe Menge Nitrosoguanidin.

P. Tatarinoff (2) führte den Nachweifs, dafs in der That *Methyluramin* und *Methylguanidin* identisch sind. Die *Chloroplatinate* beider sind in Alkohol und Wasser gleich löslich und zwar nehmen 100 Thl. des letzteren bei 18 bis 19° 14,3 Thl. Salz auf. Nach Messungen von Haushofer sind die Krystalle klinorhombisch [$\beta = 46^0 47'$, a : b : c = 0,7322 : 1 : 0,5942; gewöhnlichste Combination ∞P, 0P, ∞P∞, auch —P und P, doch seltener; meistens tafelförmig nach ∞P∞, nach dieser Richtung auch sehr vollkommen spaltbar. ∞P : ∞P = 109°2'; 0P : —P = 140°27'; ∞P : 0P = 100°44' gemessen]. Die Formel des Chloroplatinats ist $(C_2H_7N_3HCl)_2PtCl_4$. Das *Goldchlorid*doppelsalz $(C_2H_7N_3HCl)AuCl_3$ ist leicht in Aether, schwerer in Wasser und in Alkohol löslich; beim Umkrystallisiren selbst aus Aether zersetzt es sich ungemein leicht. Es krystallisirt nach Haushofer rhombisch. [a : b : c = 0,9867 : 1 : 0,4993; beobachtete Formen : ∞P (110), ∞$\bar{P}$2 (210), ∞$\bar{P}$∞(010), $\breve{P}$∞(011), 5/4$\bar{P}$∞(504). Axenebene parallel (010), Spaltbarkeit unvollkommen nach 0P. Gemessen : (010) : (110) = 134°37'; (210) : (100) = 153°30'; (010) : (011) = 116°32']. — Zur *Darstellung* von Methylguanidin erhitzt Tatarinoff alkoholische Lösungen von Methylaminchlorhydrat (1 Mol.) und Cyanamid (1 Mol.) in geschlossenen Röhren im Wasserbad auf 60° bis 70°. Aus der von einem geringen flockigen Niederschlag abfiltrirten Flüssigkeit wurde durch Platinchlorid das Methylamin entfernt, die Lösung über Schwefelsäure eingedunstet (3) und der so bleibende Rückstand mit starkem Alko-

(1) Compt. rend. 89, 1066; Ber. 1879, 1078. — (2) Ueber Methylguanidine verschiedenen Ursprungs. München 1879, M. Rieger. — (3) Erhitzt

hol extrahirt. Beim Verdampfen dieser Lösung bleibt Methylguanidin als weifse zerfliefsliche Masse zurück. — Beim *Entschwefeln* von *Thioharnstoff* mit *weifsem Präcipitat* erhielt Derselbe einmal Guanidin. — Die *Chlorhydrate* von *Guanidin* und *Methylguanidin* reduciren Kaliumpermanganat sehr leicht.

S. Byk (1) versuchte ein *Cyanguanidin* durch *Entschwefeln* von *Rhodanguanidin* zu erhalten; doch gelang dieses weder in wässeriger, noch in alkoholischer Lösung, noch mit schmelzendem Rhodanguanidin. — Bleioxyd und gelbes Quecksilberoxyd wirken selbst im geschlossenenem Rohr nicht entschwefelnd auf Rhodanguanidin ein; ein Theil des Guanidins zersetzt sich bei den betreffenden Operationen in Ammoniak und Kohlensäure. In wässeriger Lösung giebt Rhodanguanidin beim Erwärmen mit Quecksilberoxyd unter Ammoniakentwicklung einen grauschwarzen Niederschlag, der sich in keinem der gewöhnlichen Lösungsmittel löst und welchem Byk geneigt ist, die nachstehende Formel zuzuschreiben: $(CNS)_2Hg . CNSH . CN_3H_5 . HgO$. Von heifser Essigsäure wird diese Substanz unter Bildung von *Rhodanguanidin* und *rhodanessigsaurem Quecksilber* $\left.\begin{matrix}CH_3CO_2\\CNS\end{matrix}\right\}Hg$ aufgenommen; das letztere, welches sich auch aus Quecksilberrhodanid und Essigsäure erhalten läfst, krystallisirt beim Erkalten in glänzenden Plättchen. Dieses Doppelsalz löst sich nicht in Alkohol und Aether, läfst sich dagegen aus Wasser umkrystallisiren; beim Eindampfen mufs seine Lösung schwach sauer gehalten werden, um Zersetzung zu vermeiden. Bei 90° färbt sich die Verbindung, wohl unter Bildung eines basischen Salzes, gelb. — Die ursprüngliche grauschwarze Quecksilberverbindung löst sich in kochender Salzsäure gleichfalls fast vollständig auf; beim Eindampfen der Lösung krystallisirt *Chlorquecksilberguanidinchlorhydrat* $2 HgCl_2, CN_3H_5, HCl$ in weifsen, glänzenden Blättchen, die in Aether unlöslich, in Alkohol löslich sind und bei 100° unter Verlust von Salzsäure sich gelb färben. Auf an-

man nur kurze Zeit und enthält die Lösung noch viel Cyanamid, so scheidet sich hierbei ein flockiger Niederschlag aus. — (1) J. pr. Chem. [2] 20, 328.

derem Wege diese Verbindung zu erhalten, gelang nicht. — Durch Schwefelwasserstoff wird die ursprüngliche Verbindung in Schwefelquecksilber und Rhodanguanidin zerlegt; durch Schwefelsäure entsteht aus ihr Quecksilbersulfat, durch concentrirte Salpetersäure ein weifses unlösliches Pulver; beim Kochen mit Alkalien entwickelt sie Ammoniak. Mittelst Bleioxyd konnte aus Rhodanguanidin eine ähnliche Verbindung erhalten werden. — Trägt man in schmelzendes *Rhodanguanidin* nach und nach Bleioxyd ein, so lange die Consistenz der Masse dies gestattet, so steigt unter Ammoniakentwicklung und Schwefelbleibildung die Temperatur bis gegen 180°; der erkalteten Masse wird durch kochendes Wasser Rhodanblei, Rhodanguanidin und der J. pr. Chem. [2] **19**, 174 beschriebene Körper entzogen; der letztere besitzt nach neueren Analysen die Zusammensetzung $C_7N_{13}H_{15}O$ und läfst sich am besten durch Eintragen von feinvertheiltem Blei in schmelzendes Rhodanguanidin und stundenlanges Extrahiren der Masse mit Alkohol erhalten. Derselbe nennt ihn *Cyanmelamidin*; dasselbe ist in heifsem Wasser leicht, in Alkohol wenig, in Aether nicht löslich; die neutral reagirende wässerige Lösung erstarrt beim Concentriren zu einer gallertartigen Masse, die sich beim Erwärmen wieder löst; aus dieser Lösung scheiden sich krystallinische Krusten ab. Cyanmelamidin zersetzt sich bei 250°; durch Kaliumpermanganat wird es zu *Melamin* oxydirt, welches aus dem Filtrate von Mangansuperoxyd in gelblichen Nadelbüscheln krystallisirt; Melaminchlorhydrat bildet sich auch, wenn man Cyanmelamidin mit concentrirter Salzsäure anhaltend auf dem Wasserbade erwärmt [besonders schön wird dieses Salz aus einer concentrirten, mit starkem Eisenchlorid versetzten Melaminlösung erhalten]. Bei fortgesetztem Kochen mit concentrirter Salpetersäure geht Cyanmelamidin unter Blausäureentwicklung in *Ammelinnitrat* $C_3H_5N_5O \cdot NO_3H$ über; durch Silbernitrat bilden sich aus ihm *Ammelinsilberoxyd* und gleichfalls *Ammelinnitrat* und wahrscheinlich Blausäure.

F. Berger (1) untersuchte die *o-Tolylguanidine* und deren

(1) Ber. 1879, 1854; vgl. E. Erlenmeyer, Ber. 1879, 1954.

*Cyan*verbindungen (1). — *Di-o-tolylthiokarnstoff*, aus Schwefelkohlenstoff oder Schwefelcyankalium und Orthotoluidin dargestellt, schmilzt bei 158° (2) und bildet lange weiſse Nadeln, die sich nicht in Wasser, leicht in heiſsem Benzol, Eisessig oder Alkohol lösen. Das daraus erhaltene *Di-o-tolylguanidin* $NHC(NHC_7H_7)_2$ schmilzt bei 197°, giebt ein hellgelbes, feinkörniges, in den üblichen Lösungsmitteln unlösliches Chloroplatinat und gut krystallisirende Salze. Es ist leicht löslich in Aether. — *Dicyandi-o-tolylguanidin* bildet kleine, nadelförmige, im trockenen Zustand gelblichgraue Krystalle, die sich in Aether schwer, in heiſsem Alkohol und Benzol leicht lösen; aus den letzteren Lösungen krystallisirt beim Erkalten die Substanz nicht aus. Das Guanidin bräunt sich bei 160° und schmilzt bei 173,5° bis 174,5° zu einem dunkelgefärbten Harze. — *Di-o-tolyloxalylguanidin* $C_{17}H_{15}C_3O_2 = NHC\begin{cases}NC_6H_4CH_3CO\\NC_6H_4CH_3CO\end{cases}$ setzt sich aus der salzsauren Lösung der vorigen Verbindung in grünlichen Flocken ab. Aus heiſsem verdünnten Alkohol krystallisirt es in langen weiſsen Nadeln vom Schmelzpunkt 206 bis 207,5°. Wird seine alkoholische Lösung längere Zeit mit concentrirter Salzsäure gekocht, so entsteht neben Oxalsäure, Ammoniak und Diorthotolylguanidin die *Di-o-tolylparabansäure* $CO\begin{cases}NC_6H_4CH_3CO\\NC_6H_4CH_3CO\end{cases}$, die sich nicht in Wasser, leicht aber in heiſsem Eisessig, Alkohol und Schwefelkohlenstoff löst; aus letzterem krystallisirt sie in rosettenförmig gruppirten Prismen vom Schmelzpunkt 202,5° bis 203,5°. — *Tri-o-tolylguanidin* (3) schmilzt bei 130 bis 131° und krystallisirt aus Alkohol in Blättchen oder mikroskopischen Prismen mit schiefer Endfläche. Sein *Chloroplatinat* $2(C_{22}H_{23}N_3 . HCl)PtCl_4$ scheidet sich aus Alkohol in büschelförmig vereinigten Prismen ab. Verdunstet man die mit Cyan gesättigte ätherische Lösung dieses Guanidins langsam im Vacuum, so scheidet sich *α-Dicyantri-o-tolylguanidin* $C_{24}H_{23}N_5$ in Form sphärolithischer

(1) Vgl. JB. f. 1877, 344; f. 1878, 350. — (2) JB. f. 1871, 733. — (3) JB. f. 1873, 709.

gelber Krystallnadeln aus, deren Schmelzpunkt 141° ist. In Alkohol lösen sich dieselben leicht; aus dieser Lösung scheidet Wasser eine harzige unkrystallisirbare Masse ab. — *Triorthotolyloxalylguanidin* bildet gelbe rhombische Blättchen vom Schmelzpunkt 179°; es ist leicht in Schwefelkohlenstoff, schwer in Aether löslich. Versetzt man die alkoholische Lösung des α-Dicyantriorthotolylguanidins mit Salzsäure, so entsteht eine rothe Krystallmasse, die durch Wasser und beim Stehen an der Luft in die eben beschriebene Oxalylverbindung übergeht. Letztere wird bei dreistündigem Erhitzen ihrer alkoholischen Lösung mit concentrirter Salzsäure in Diorthotolylparabansäure übergeführt. — Erhitzt man *Cyanamid* mit *Orthotoluidinchlorhydrat* circa 50 Stunden im geschlossenen Rohr auf 100°, so bildet sich *Diorthotolylharnstoff*, der nach Berger in lichtvioletten Nadeln vom Schmelzpunkt 252° krystallisirt. (Vgl. Lachmann, dieser Bericht). — *Dinaphtylthioharnstoff* schmilzt bei 197 bis 198° und ist in heifsem Alkohol und heifsem Eisessig schwer löslich; Versuche ihn zu entschwefeln, führten zu nicht krystallisirenden Substanzen.

B. Rathke (1) hat das *Biguanid* eingehender untersucht (2) und besonders mehrere *Darstellungsweisen* desselben angegeben. Werden Lösungen von *Cyanamid* mit einem Ueberschufs von 1) freiem, 2) *kohlensaurem*, 3) *bromwasserstoffsaurem*, 4) *sulfocyanwasserstoffsaurem Guanidin* versetzt und dann einige Zeit auf dem Wasserbade erwärmt, so bildet sich in jedem Falle Biguanid, in gröfster Menge bei Anwendung von Thiocyanat, dann von Carbonat, in den anderen Fällen nur spurenweise. Indessen eignen sich zur Darstellung der neuen Base diese Methoden nicht; zu diesem Zwecke giebt Derselbe die folgenden zwei an. Entweder man reibt *Thioharnstoff* (2 Th.), *Guanidinthiocyanat* (3 Th.) und *Phosphorchlorid* (3 Th.) zusammen und verarbeitet die nach heftiger Reaction und Dampfentwicklung wieder fest gewordene, gröblich gepulverte Masse,

(1) Ber. 1879, 776. — (2) JB. f. 1878, 345, 357.

zweckmäfsig unter vorheriger ein- bis zweistündiger Erhitzung im kochenden Wasserbad, in der unten beschriebenen Weise, oder — und diese Vorschrift empfiehlt Derselbe besonders — man löst *Brom* (4 Th.) in dem mehrfachen Volumen Schwefelkohlenstoff und fügt zu der gut gekühlten Flüssigkeit ein feingepulvertes, wohlgetrocknetes Gemisch von *Guanidinthiocyanat* (2 Th.) und *Thioharnstoff* (2 Th.). Nach einstündigem Erhitzen am Rückflufskühler im Wasserbad wird die Flüssigkeit abgegossen und die gelblichrothe Masse in der unten beschriebenen Weise behandelt. Unterläfst man in letzterem Falle das Erhitzen oder erhitzt man, im geschlossenen Rohr, auf höhere Temperaturen, so bildet sich kein Biguanid. Als Guanidinthiocyanat wandte Derselbe die Masse an, die durch mehrstündiges Erhitzen von Rhodanammonium auf 190° bis 200° erhalten wird. In einem Falle entstand Biguanid durch Einwirkung von Phosphorchlorid auf dieses Guanidinsalz, ohne dafs Thioharnstoff zugesetzt worden war; wahrscheinlich enthielt das Guanidinsalz noch geringe Mengen von Thioharnstoff. Auf denselben Procefs kommt die früher beschriebene Bildungsweise des Biguanids hinaus, da *Thiodicyandiamin* beim Schmelzen sich in Guanidinthiocyanat verwandelt. Bei Anwendung von Antimonchlorid wurde ein vollständig negatives Resultat erhalten; auch durch *Erhitzen* von *Guanidin* und von *Guanidincarbonat* konnte Biguanid nicht erhalten werden. — Die Rohproducte, welche obige Methoden liefern, werden wiederholt mit Wasser ausgekocht und die filtrirten Lösungen durch Eindampfen und durch Krystallisirenlassen von Brom- und Chlorwasserstoffsäure, von Thioharnstoff, Ammoniaksalzen und Guanidinbromhydrat möglichst befreit. Ein sehr lange fortgesetztes Erhitzen der sauren Lösungen verringert jedoch die Ausbeute an Biguanid. Die letzten Mutterlaugen werden mit Ammoniak übersättigt, zum Kochen erhitzt und mit Kupfersulfatlösung versetzt, bis die über dem Niederschlag von Kupfersulfid, Kupfercyanamid und Kupferrhodanid stehende Flüssigkeit tiefblau geworden ist. Beim Abkühlen der filtrirten Lösung scheiden sich feine Nädelchen der Formel $[C_4N_{10}H_{12}Cu]_2, 2H_2SO_4 + 2H_2O$ aus. Waren die Mutterlaugen

sehr concentrirt, so ist es zweckmäfsig, den schwarzen Niederschlag nochmals mit heifser verdünnter Schwefelsäure und die so erhaltene filtrirte Lösung mit Ammoniak zu behandeln, da sich in diesem Falle ein Theil des Kupfersalzes mit dem Schwefelkupfer ausscheidet. Andererseits, sofern sich aus dem ursprünglichen Filtrat von Kupfersulfid u. s. w. *Biguanidkupfersulfat* nicht abscheidet, mufs die Lösung eingedampft und der Rückstand mit kaltem Wasser behandelt werden; das Nichtlösliche wird gleichfalls mit heifser verdünnter Schwefelsäure und diese Lösung mit Ammoniak behandelt. — Zur vollständigen Reinigung löst man das Kupferbiguanidsulfat in verdünnter Schwefelsäure und versetzt die Lösung, nach dem Filtriren und dem Verdünnen mit Wasser, mit Ammoniak. Im Verlauf von 24 Stunden scheidet sich das Kupfersalz vollständig aus. Zur Darstellung von *Biguanidsulfat* leitet man Schwefelwasserstoff in eine verdünnte schwefelsaure Lösung der Kupferverbindung und läfst das Filtrat über Schwefelsäure im Vacuum verdunsten. Aus dem Sulfat werden die freie Base und die übrigen *Salze* erhalten, welche alle farblos sind und von denen die freie Base und das Carbonat stark alkalisch reagiren. — *Biguanidsulfat* $C_2H_7N_5SO_4H_2 + H_2O$ besteht aus rhombischen, wohl ausgebildeten Krystallen, an welchen die gerade Endfläche und die rechtwinkelige Säule vorherrschen, während die Octaëderflächen weniger ausgebildet sind. Dieses Salz ist in Wasser leicht löslich, ist luftbeständig und verliert sein Krystallwasser bei 100°. Das *Chlorhydrat* und *Nitrat* bilden sehr leicht lösliche Nadeln, das *Carbonat* und die freie *Base* hautartige Massen; das *Chloroplatinat*, leicht löslich und gut krystallisirend, hat die Zusammensetzung $C_2N_5H_7$, 2 HCl, $PtCl_4 + 2 H_2O$; bei 100° wird dasselbe wasserfrei. — Charakteristisch für das Biguanid und seine Salze ist die Eigenschaft, 1 Aeq. Kupfer aufnehmen zu können, wodurch das Sättigungsvermögen der Base um die Hälfte herabgedrückt wird. Diese *Salze* sind rosenroth, ihre Lösungen rosenroth bis violett; die *Base* ist mehr ziegelroth, ihre Solutionen in heifsem Wasser sind tiefamaranthroth gefärbt. Man erhält die Salze, welche überdiefs schwer löslich sind, indem man das

Biguanidsalz entweder mit Kupferoxyd oder mit einer ammoniakalischen Lösung des Kupfersalzes der gleichen Säure kocht. Aus kochendem Wasser krystallisirt die *Basis* $(C_2N_5H_6)_2Cu + 2H_2O$ in schimmernden quadratischen Blättchen; in kaltem Wasser ist sie so gut wie unlöslich; sie verliert ihr Krystallwasser über Chlorcalcium nicht, über Schwefelsäure im Vacuum nur schwierig, bei 100° vollständig; die wasserfreie Base zieht sehr leicht Kohlensäure an und giebt ihren Stickstoff nach der Varrentrapp-Will'schen Methode nur unvollständig als Ammoniak ab. — Den Salzen wird die Säure nicht durch Ammoniak, sondern nur durch Basen wie Natron und Baryt entzogen. Reines Biguanidkupfer entwickelt mit heifser Natronlauge kein Ammoniak.—Das *Biguanidkupfersulfat* (siehe oben) verliert selbst bei 125° sein Wasser nur schwer; bei höherer Temperatur zersetzt es sich; wasserfrei ist es ungemein hygroskopisch.

Derselbe (1) erhielt *Triphenylthiodicyandiamidin* $CS\begin{cases}NHC_6H_5\\N.C_6H_5.C(NH).NHC_6H_5\end{cases}$ indem Er eine Mischung von *Diphenylguanidin* (1 Mol.) und *Phenylsenföl* (1 Mol.), welcher wenig Benzol zugesetzt war, unter öfterem Umschütteln eine Woche hindurch stehen liefs. Die Base ist in Benzol und heifsem Alkohol schwer, in Chloroform leicht löslich; sie erscheint rein weifs, trotzdem besitzt die Cloroformlösung eine gelblichgrüne Färbung. Der Schmelzpunkt der Base ist 150°. Durch Silbersalze wird das Dicyandiamidin sofort entschwefelt; das *Chlorhydrat* desselben bildet schwach grünliche Krystalle, die sich in Alkohol leichter lösen wie die Base und welche schon durch Wasser zersetzt werden. Wird Triphenylthiodicyandiamidin oder ein Gemenge von Diphenylguanidin und Phenylsenföl mehrere Stunden lang auf 140° erhitzt, so bildet sich eine in Alkohol leicht lösliche Masse, die aus *Diphenylthioharnstoff* und den Sulfocyanaten zweier Basen besteht. Von letzteren ist die eine schwefelfrei, schmilzt unter 100° und löst sich in Alkohol in jedem Verhältnifs sowie in Säuren; das Chlorhydrat der

(1) Ber. 1879, 774.

anderen schwefelhaltigen Base ist fast unlöslich in Wasser und Alkohol; seine ammoniakalische Lösung giebt mit Silber einen citronengelben Niederschlag. — Erhitzt man *Triphenylthiodicyandiamidinchlorhydrat* auf 140°, so spaltet sich dasselbe in chlorwasserstoffsaures Diphenylguanidin und Phenylsenföl, welches, wohl in Gestalt von Zersetzungsproducten, entweicht.— *Triphenylguanidin* und *Phenylsenföl* vereinigen sich nicht; die entsprechende Verbindung liefs sich auch aus *Thiocarbanilid* und *Jod*, welche bei der Destillation ihrer alkoholischen Lösung mit Wasserdämpfen jene beiden Substanzen liefern, nicht erhalten.

Urethane, Harnstoffe, Thioharnstoffe.

H. J. H. Fenton (1) hat constatirt, dafs bei der Einwirkung von Ammoniak auf *Phosgen* (2) sich nur *Guanidin* und *Harnstoff* bildet.

Nach W. Heintz (3) scheidet sich *Harnstoffplatinchlorid* $(CH_4N_2OHCl)_2PtCl_4+2H_2O$ in anfangs braungelben, allmählich mattgelb werdenden Krusten ab, wenn eine conc. Lösung von *Harnstoff* (2 Mol.) und *Platinchlorid* im Vacuum verdunstet. Aus Wasser im Vacuum umkrystallisirt, besteht das Salz aus sehr zerfliefslichen rhombischen Prismen oder Tafeln, welche an trockener Luft verwittern, in Aether unlöslich sind und welche sich in Alkohol sehr leicht lösen ohne daraus wieder zu krystallisiren. Ueber Schwefelsäure und kurze Zeit bei 95 bis 97° getrocknet, besitzt das Salz obige Zusammensetzung. Bei 105° zerfällt es in Platinsalmiak und andere Verbindungen, unter denen sich wahrscheinlich *Cyanursäure* befindet.

(1) Chem. Soc. J. **35**, 793. — (2) Regnault, Ann. chim. phys. [2] **69**, 180; Natanson, JB. f. 1856, 695; Bouchardat, JB. f. 1869, 642. — (3) Ann. Chem. **198**, 91.

Nach E. Drechsel (1) geben *Harnstofflösungen* mit Lösungen von *Palladiumchlorür*, welche zweckmäßsig möglichst concentrirt und salzsäurefrei sind und die man durch öfteres Eindampfen von Palladiumchlorid befreit hat, einen bräunlichgelben, mikrokrystallinischen Niederschlag von *Harnstoffpalladiumchlorür* $PdCl_2$, $2\,CN_2H_4O$. In Wasser und verdünnter Salzsäure ist derselbe nur schwer, in conc. Harnstofflösung und in Alkohol gar nicht löslich; in heifser verdünnter Salzsäure löst er sich, ohne dann beim Erkalten wieder auszukrystallisiren. Durch Salpetersäure und durch Schwefelwasserstoff wird Harnstoffpalladiumchlorür zersetzt, von Palladiumchlorür und von Kochsalzlösungen wird es ziemlich leicht aufgenommen, von ersterem unter Bildung einer durch Alkohol nicht fällbaren Verbindung. Die Doppelsalze von Palladiumchlorür und Chloralkalien geben, dem Obigen entsprechend, mit Harnstoff keine Niederschläge, und während demnach Harnstoff durch Palladiumchlorür sich nicht bestimmen läfst, findet das umgekehrte statt, vorausgesetzt, dafs Chloralkalien, Palladiumchlorid und Erdalkalichloride abwesend sind und dafs Harnstoff in concentrirter Lösung und in zum Binden der freien Säure hinreichender Menge angewandt wird. Auch bei Gegenwart der Chloride von Eisen, Kupfer und Platin werden diese *Palladiumbestimmungen* ungenau. — Wird Harnstoffpalladiumchlorür anhaltend mit Wasser gekocht, so färbt sich die erst dunkelbraune Lösung nach und nach hellgelb und gleichzeitig setzt sich ein braunschwarzer Niederschlag ab; die Flüssigkeit enthält dann *Palladosammoniumchlorid* und *Ammoniumpalladiumchlorür*; bei Zusatz von Salzsäure bildet sich vorwiegend das erstere. Dampft man Lösungen von Harnstoffpalladiumchlorür und Palladiumchlorür auf dem Wasserbade ein, so entwickelt sich Kohlensäure und der allmählich krystallinisch werdende Rückstand enthält *Biuret* und *Palladodiammoniumchlorid*. Der Bildung von Biuret geht wohl die von Cyansäure voraus; wenigstens entsteht *Biuret*, wenn man harnstoffcyansaures Kali und Essigsäure längere Zeit

(1) J. pr. Chem. [2] **20**, 469.

in wässeriger Lösung auf einander einwirken läßt und ferner, wenn salzsaure Harnstofflösungen so lange auf dem Wasserbade erhitzt werden, bis der Rückstand beim Erkalten theilweise krystallisirt. — Beim Erhitzen von *Glycocoll* und *Palladiumharnstoffchlorür* in wässeriger Lösung entstanden Kohlensäure, Palladiumbasen, Biuret, Harnstoffchlorhydrat und *amidoëssigsaures Palladiumoxydul* $(CH_2NH_2CO_2)_2Pd$, welches aus Wasser in schnell verwitternden Prismen krystallisirt. *Hydantoïnsäure* entstand bei dieser Reaction nicht.

W. Michler und C. Escherich (1) stellten *Dimethylharnstoffchlorid* $N(CH_3)_2COCl$ dadurch dar, dafs Sie zwei 1 gut gekühltes wasserfreies Benzol mit *Chlorkohlenoxyd* sättigten, dann *Dimethylamin* bis gleichfalls zur Sättigung einleiteten, nach mehrmaliger Wiederholung dieser Operationen das Benzol abdestillirten, den Rückstand schnell mit Eiswasser wuschen, mit Chlorcalcium trockneten und endlich mehrmals destillirten. Das *Chlorid* siedet bei 165°; es ist eine wasserklare Flüssigkeit von eigenthümlichem Geruch, welche sich in Aether und Schwefelkohlenstoff löst und die durch Wasser nach und nach unter Kohlensäureentwicklung in Salzsäure und Dimethylamin zersetzt wird. — *Phenyldimethylharnstoff* erhält man in weifsen Krystallen, wenn man eine Lösung äquivalenter Theile Anilin und Dimethylharnstoffchlorid in 10 bis 15fachem Vol. Benzol, nachdem dieselbe einige Zeit gestanden, verdunstet. Dieser Harnstoff ist löslich in Aether und in Alkohol. Arbeitet man in concentrirterer Lösung als der angegebenen, so entsteht gewöhnlich *Carbanilid*. — *Tetramethylharnstoff* ist eine wasserhelle, bei 175 bis 177° siedende Flüssigkeit, die sich in Alkohol und Aether leicht löst und deren Dampfdichte der Formel $CON_2(CH_3)_4$ entspricht. Sie wird erhalten durch Einleiten von Dimethylamin in eine Lösung von Dimethylharnstoffchlorid im gleichen Volumen wasserfreien Benzols und Abfiltriren vom ausgeschiedenen Dimethylaminchlorhydrat. — Das *Dimethylamin* wurde nach einer Vorschrift von R. Mertens (2) dar-

(1) Ber. 1879, 1162. — (2) Ber. 1877, 995.

gestellt. 10 Th. Dimethylanilin, 110 Th. Salpetersäure, 110 Th. Wasser überläfst man 6 Stunden sich selbst; das entstandene *Dinitrodimethylanilin* vom Schmelzp. 87° zerfällt beim Erwärmen mit Kalilauge ganz glatt in Dimethylamin und *Kalium-a-Dinitrophenol*. — W. Michler und R. Zimmermann (1) erhielten auf ähnliche Weise aus *Chlorkohlenoxyd* und *Monomethylanilin* (2), welches in warmem Benzol gelöst war, *Monomethylphenylharnstoffchlorid*. Dasselbe schmilzt, aus Alkohol umkrystallisirt, bei 88° und siedet bei 280°; es ist unlöslich in Wasser, löslich in Aether. Seine grofsen trüben quadratischen Tafeln gehören dem rhombischen System an (P. Groth) [a : b : c = 0,8190 : 1 : 0,3872; ∞P̆∞ (010); ∞P (110); P̆∞ (011); zuweilen 2P̄∞ (201)]. Beim Erwärmen mit Ammoniak in alkalischer Lösung geht dieses Chlorid in *Diphenyldimethylharnstoff*, wohl nach folgenden Gleichungen, über: $CONH_2NC_6H_5CH_3 + NH_3 = CO(NH_2)_2 + NHC_6H_5CH_3$; $COClNC_6H_5CH_3 + NHC_6H_5CH_3 = HCl + CO(NC_6H_5CH_3)_2$. Derselbe Harnstoff entsteht, wenn man das Chlorid mit Methylanilin unter Zusatz von etwas Zinkstaub erwärmt. Er schmilzt bei 120 bis 121°, siedet bei 350° ohne Zersetzung, löst sich leicht in Alkohol, Aether und Benzol, nicht in Wasser. Seine Krystallform ist nach Fock monosymmetrisch. [a : b : c = 1,1483 : 1 : 1,4075. β = 54°59′. Tafelartige Krystalle; 0P (001) vorherrschend; ∞P (110); ∞P2 (120); ∞P∞ (010); P ($\bar{2}$12); P2 ($\bar{1}$12); ½P ($\bar{1}$12); P∞ ($\bar{1}$01); ½P∞ (012); ∞P∞ (100); keine deutliche Spaltbarkeit, optische Axenebene, Symmetrieebene.]

B. Rathke und C. Feuerlein (3) fanden, dafs die *Phenylthioharnstoffe* und ebenso *Phenylxanthogenamid* sich in wässeriger Kali- und Natronlauge (nicht in Ammoniak) lösen und dafs sie aus diesen Lösungen durch Säuren, selbst durch Kohlensäure wieder ausgeschieden werden. In diesen alkalischen Lösungen lassen sich die beiden Thioharnstoffe durch

(1) Ber. 1879, 1165. — (2) JB. f. 1877, 466; f. 1878, 469. — (3) Ber. 1879, 772, 1602.

Bleiglätte sehr glatt und leicht entschwefeln. Zu dem Zweck wurde z. B. *Diphenylthioharnstoff* (1 Mol.) mit starker Natronlauge übergossen, ein gleiches Volumen starker Ammoniaklösung zugefügt und circa 1,5 Mol. mit Wasser fein zerriebener Bleiglätte eingetragen. Dann erwärmt man auf dem Wasserbade, bis die Flüssigkeit beim Kochen mit Bleisalz dieses nicht mehr schwärzt. Das ausgeschiedene *Diphenylguanidin* ist nach dem Lösen in Natronlauge und darauf folgendem Fällen durch Salzsäure und Umkrystallisiren aus Alkohol ganz rein; die Ausbeute ist eine sehr gute. Auf ähnliche Weise wird *Phenylcyanamid* dargestellt; aus der alkalischen Lösung wird beim Ansäuern mit Essigsäure *Phenylcyanamidhydrat* $CN_2HC_6H_5 + 1^1/_2 H_2O$ in farblosen Krystallblättchen abgeschieden. Das Hydrat verliert sein Wasser schon über Schwefelsäure; der entstehende Syrup erstarrt nach langer Zeit krystallinisch und besteht aus *Phenylcyanamid*. An feuchter Luft geht der Syrup wieder in das Hydrat über. Hierdurch erklärten sich Hofmann's Beobachtungen (1).—Die *Phenylthioharnstoffe* lösen sich in conc. Salzsäure ziemlich leicht auf; die Lösung des Monophenylthioharnstoffs ist selbst beim Kochen sehr beständig; der Diphenylthioharnstoff giebt beim Erhitzen mit Salzsäure auch *Carbanilid*. — Phenylsenföl löst sich in Kali- oder Natronlauge nicht auf. — E. Feuerlein stellte vom *Phenylcyanamid* (oder *Phenylcyanimid*) ein *Chloroplatinat* $(CN_2HC_6H_5 . HCl)_2PtCl_4$ und eine *Silberverbindung* $(N_2HCC_6H_5)_2Ag$ (?) dar. — Durch *Entschwefelung* von *Monophenylthioharnstoff* in alkoholischem Ammoniak erhielt Derselbe ein *Monophenylguanidin*, welches, auf Platinblech erhitzt, ohne zu schmelzen unter Verpuffung verbrennt. Dieses Guanidin geht sehr leicht in Phenylcyanamid über; Platin- oder Silberverbindungen desselben konnten nicht erhalten werden; Derselbe giebt ihm die Formel $C(NH)(NH_2)NHC_6H_5$.

Nach A. Bernthsen und H. Klinger (2) vereinigen sich *Thioharnstoff* und *Benzylchlorid* beim Erwärmen sehr leicht zu einer Verbindung $CSN_2H_4 + C_7H_7Cl$, die sich durch Waschen

(1) JB. f. 1869, 647. — (2) Ber. 1879, 574.

mit Aether reinigen läfst, aus Wasser und aus Alkohol in kleinen Nadeln krystallisirt und die bei 166 bis 168° schmilzt. Beim Eindampfen ihrer salzsauren Lösung findet, in sehr geringem Mafse, unter Bildung weifser voluminöser Nadeln Zersetzung statt. Die Hauptmenge krystallisirt in grofsen farblosen Prismen, die denselben Schmelzpunkt wie das Rohproduct zeigen. Das entsprechende *Chloroplatinat* besteht aus gelben Prismen. — Durch Ammoniak oder Natronhydrat wird aus der Lösung des Chlorids die freie *Base* $C_8H_{10}N_2S$ in Form eines sehr voluminösen weifsen Niederschlages abgeschieden. In Wasser ist diese Base relativ wenig löslich; aus Aether und Alkohol, am besten aus Benzol krystallisirt sie in verfilzten weifsen Nadeln; ihre Lösungen zersetzen sich in der Wärme sehr leicht; die wässerige Lösung trübt sich beim Erwärmen unter Bildung von Benzylsulfhydrat. Die Base schmilzt bei 71 bis 72°; bei wenig höherer Temperatur zerfällt sie in *Benzylsulfhydrat* und *Dicyandiamid*. In Säuren löst sich die Base leicht auf; ihr *Chlorid* ist mit dem oben beschriebenen identisch.

F. Binder (1) erhielt *Dimethylparaphenylendiaminharnstoff* $CO[NHC_6H_4N(CH_3)_2]_2$ durch Erhitzen von 1 Th. Harnstoff mit 4 Th. Dimethylparaphenylendiamin auf 150°, bis nach ungefähr *dreistündigem* Erhitzen der Kolbeninhalt fest geworden war. Die mit warmem Alkohol ausgezogene Masse wird in das Sulfat verwandelt und dieses durch Natriumcarbonat zersetzt. Aus Aceton krystallisirt der so dargestellte Harnstoff in langen feinen Nadeln vom Schmelzpunkt 262°; beim Schmelzen tritt Bräunung und Zersetzung ein. Der Harnstoff ist unlöslich in Wasser, leicht löslich in verdünnten Säuren; das *Sulfat* $C_{17}H_{22}N_4O_2$, H_2SO_4 bildet schwer lösliche farblose Blättchen; das *Chlorhydrat* $C_{17}H_{22}N_4O_2$, 2 HCl besteht aus einem gelblichweifsen Krystallpulver. — *Dimethylparaphenylendiaminmonoharnstoff* $CONH_2[NHC_6H_4N(CH_3)_2]$ wurde durch Erhitzen des Sulfats der Base mit der theoretischen Menge Kaliumcyanat in wässeriger Lösung dargestellt. Die Lösung erstarrt vollständig;

(1) Ber. 1879, 585.

durch Auskochen der getrockneten Masse mit Alkohol wird der Harnstoff in langen weifsen Nadeln erhalten, welche concentrisch gruppirt sind, sich in Wasser schwer lösen und bei 179° schmelzen. Das *Chloroplatinat*, zweckmäfsig durch Zusatz von Alkoholäther erhalten, bildet kleine gelbe Blätter. Durch Salzsäure wird der Harnstoff bei 180° in Kohlensäure und die entsprechende Base gespalten. — Sowohl der Mono- wie der Diharnstoff geben, in saurer Lösung mit Oxydationsmitteln behandelt, die rothe Farbenreaction der freien Base.

A. Baur (1) erhielt durch Erhitzen einer alkoholischen Lösung (1 : 10) von *Dimethylparaphenylendiamin* mit überschüssigem *Schwefelkohlenstoff* den *Dimethylparaphenylendiaminthioharnstoff* $CS\{NHC_6H_4N(CH_3)_2\}_2$. Aus Alkohol fällt derselbe als weifses krystallinisches Pulver; aus Alkohol-Chloroform, besser noch aus Benzol krystallisirt er in Nadeln. In Wasser ist er nicht, in Säuren leicht löslich. Sein Schmelzpunkt liegt bei 186,5°. Das *Chlorhydrat* $C_{17}H_{22}N_4SH_2Cl_2$ besteht gleichfalls aus einem weifsen Krystallpulver; das *Acetylderivat*, perlmutterglänzende Blätter, schmilzt bei 71° und wird durch heifse Natronlauge leicht verseift. — Die Darstellung des entsprechenden Senföls gelang nicht; mit Salzsäure spaltet sich der Thioharnstoff bei 150° glatt in Kohlensäure, Schwefelwasserstoff und das Diamin; mit Brom und mit salpetriger Säure giebt er dieselbe Rothfärbung wie die freie Base; mit Chlorkalk färbt er sich blauviolett. Das Acetylderivat giebt nur mit Brom eine und zwar blaue Färbung.

S. M. Losanitsch (2) stellte durch Auflösen von *Dichlordiphenylguanidin* (weifse in Wasser unlösliche Nadeln; Schmelzp. 140 bis 141°) in Salpetersäure *Dichlordinitrodiphenylharnstoff* $CO(NHC_6H_3ClNO_2)_2$ dar. Derselbe bildet gelbe glänzende Nadeln vom Schmelzpunkt 208 bis 210°, die sich nicht in Wasser, wohl aber in Alkohol und in Kalilauge lösen, in letzterer mit rother Farbe. Dieselbe Substanz entsteht auch wahrscheinlich bei der Oxydation von *Dichlordiphenylthioharn-*

(1) Ber. 1879, 538. — (2) Bull. soc. chim. [2] 32, 170.

stoff mit Salpetersäure, wobei indessen vorwiegend tiefere Zersetzung eintritt.

A. Raab (1) beschrieb im Anschlufs an eine frühere (2) Mittheilung einige weitere Cuminylderivate. *Dicuminylharnstoff* $CO(NHC_{10}H_{13})_2$ entsteht unter Erwärmung beim Vermischen von Cuminylcyanat mit Cuminylamin und bildet, aus Alkohol umkrystallisirt, kleine bei 122° schmelzende Nadeln. Durch Behandlung des Cuminylamins mit Schwefelkohlenstoff wurde *cuminylthiocarbamins. Cuminylamin* (welches leicht in Dicuminylthioharnstoff und Schwefelwasserstoff zerfällt) erhalten und hieraus nach der Hofmann'schen Reaction *Cuminylsenföl.* Dasselbe ist eine farblose Flüssigkeit von schwachem, doch beim Erwärmen deutlichem Senfölgeruch und destillirt unter partieller Zersetzung zwischen 245 und 270° über. Mit Ammoniak vereinigt es sich erst nach längerer Zeit zu dem in Nadeln krystallisirenden Thiosinamin, mit Cuminylamin sofort zu *Dicuminylthioharnstoff* $CS(NHC_{10}H_{13})_2$, welcher aus verdünntem Alkohol in weifsen atlasglänzenden, bei 128° schmelzenden Nadeln krystallisirt.

S. Pagliani (3) stellte *Dinaphtylharnstoff* $CO(NHC_{10}H_7)_2$ dar durch Erhitzen von *Harnstoff* mit *Naphtylamin* (auf 120°) und mit *Naphtylaminchlorhydrat* (auf 150 bis 160°). Bei letzterer Reaction entsteht auch in geringer Menge *Mononaphtylharnstoff*. Im Uebrigen bestätigt Derselbe die Angaben von Delbos (4), Zinin (5) und Schiff (6).

R. H. C. Nevile und H. Winther (7) stellten *Orthotolylurethan* aus *Orthotoluidin* und *Chlorkohlensäureäther* dar; dasselbe ist unlöslich in Wasser, sehr leicht löslich in Benzol, Alkohol und Aether; aus Alkohol krystallisirt es in farblosen Tafeln vom Schmelzp. 45 bis 46°. Durch Phosphorsäureanhydrid und auch durch blofses Erhitzen bildet sich aus ihm *Orthotolylisocyanat*, eine farblose, stark lichtbrechende Flüssig-

(1) Ber. 1877, 52. — (2) JB. f. 1875, 717. — (3) Gazz. chim. ital. 9, 28; Ber. 1879, 385 (Corresp.). — (4) JB. f. 1847 u. 1848, 610. — (5) JB. f. 1858, 355. — (6) JB. f. 1857, 390. — (7) Ber. 1879, 2324.

keit, welche bei 185 bis 186° siedet; dasselbe erstarrt mit *Triäthylphosphin* fast vollständig; durch wasserfreien Alkohol wird es in Urethan zurückverwandelt, durch Wasser in *Diorthotolylharnstoff* übergeführt; der letztere bildet feine weiſse, in Alkohol und Wasser schwierig lösliche Nadeln, welche bei 243° schmelzen und von Dinitrobenzol relativ leicht aufgenommen werden. Dieselbe Substanz wurde auch aus Harnstoff und Orthotoluidin erhalten.

A. W. Hofmann (1) vervollständigt Seine Angaben (2) über das *Angelylsenföl* und das *Crotonylamin*. Das ertere wird aus käuflichem Amylenbromid in ähnlicher Weise erhalten wie das Crotonylsenföl aus Butylenbromid. Vor den Aminen, welche von 100 bis 300° sieden, wird nur die bis 120° siedende Fraction verarbeitet; das *Senföl* siedet bei 190° und besitzt in der Kälte einen relativ schwachen Geruch. Mit concentrirtem wässerigem Ammoniak erstarrt es nach einigen Stunden zu einem gut krystallisirenden *Angelylthioharnstoff*, welcher bei 103° schmilzt. Bei Digestion im geschlossenen Rohr bei 100° erfolgt die Vereinigung sehr schnell. — *Crotonylamin* siedet bei 75 bis 80° und ist dem Allylamin sehr ähnlich. Sein *Chloroplatinat* $2(C_4H_9N, HCl)PtCl_4$ bildet gelbe, ziemlich lösliche Schuppen.

Nach A. W. Hofmann (3) wirken *Phenylsenföl* und *Fünffach-Chlorphosphor* bei 5 bis 6stündigem Erhitzen auf 160° im geschlossenen Rohr unter Bildung von Phosphortrichlorid, Phosphorthiotrichlorid, *Isocyanphenylchlorid* (4) und höher siedenden Substanzen auf einander ein. Auſserdem bilden sich groſse gelbe Krystalle von *Chlorwasserstoff-Chlorphenylsenföl* C_7H_4ClNS, HCl, die sich in Benzol und Chloroform nur wenig lösen, dagegen von Alkohol und Wasser unter Zersetzung leicht aufgenommen werden. Durch Wasser wird *Chlorphenylsenföl* abgeschieden, ein lichtbrechendes Oel von aromatischem Geruch, welches mit Chlorcalcium getrocknet werden kann und bei 248° siedet. In Alkohol

(1) Ber. 1879, 990; Berl. Acad. Ber. 1879, 389. — (2) JB. f. 1874, 810; f. 1875, 722. — (3) Ber. 1879, 1126; Berl. Acad. Ber. 1879, 642. — (4) JB. f. 1874, 818.

ist dasselbe leicht, in Wasser nicht löslich; mit trockener Salzsäure vereinigt es sich zu einer krystallinischen Masse, die wohl aus obiger Verbindung besteht. Seinem chemischen Verhalten nach gehört diese Substanz nicht mehr zu den Senfölen. Sie wird von Alkohol und Ammoniak selbst bei 100° nicht angegriffen, verhält sich also anders als das bereits bekannte Chlorphenylsenföl (1). — Wasser, vorzüglich bei Gegenwart von Säuren, verwandelt bei höherer Temperatur das sogenannte Chlorsenföl in *Oxyphenylsenföl* $C_7H_4NS(OH)$. Dasselbe läſst sich bequem erhalten durch Erhitzen der rohen Chlorwasserstoffverbindung mit Alkohol, bis durch verdünntes Alkali ein Oel nicht mehr abgeschieden wird. Auf Zusatz von Salzsäure fällt die bald erstarrende neue Substanz aus, welche aus heiſsem Alkohol in gut ausgebildeten Krystallen vom Schmelzpunkt 136° erhalten wird. Sie ist unlöslich in Wasser und Ammoniak, löslich in Aether und fixen Alkalien; aus letzteren wird sie durch Säuren niedergeschlagen. Dieses Oxyphenylsenföl ist isomer mit der von Dünner (2) und von Bendix (3) erhaltenen Verbindung. — *Amidophenylsenföl* $C_7H_4NS(NH_2)$ wird durch kurzes Erhitzen des Chlorsenföls mit alkoholischem Ammoniak auf 150 bis 160° dargestellt. Es ist eine gut krystallisirende schwache Base die ein wohl charakterisirtes Chloroplatinat liefert. — *Anilidophenylsenföl* $C_7H_4NS(NHC_6H_5)$ bildet sich sehr leicht und besteht aus langen weiſsen Nadeln vom Schmelzpunkt 157°; es ist gleichfalls schwach basisch und giebt ein krystallisirendes Chloroplatinat. — *Diphenylthioharnstoff* liefert mit *Phosphorpentachlorid* bei hoher Temperatur unter lebhafter Einwirkung neben Anderem eine gut krystallisirende Base. — *Senföle* der Fettreihe geben complicirte Producte.

G. Lachmann (4) erhielt, indem Er *Chlor* auf mit Chloroform verdünntes *o-Tolylsenföl* einwirken lieſs, ein Dichlorid $C_7H_7CNCl_2$, welches bei 218° siedet, in Wasser unlöslich ist und

(1) JB. f. 1872, 695. — (2) JB. f. 1876, 762. — (3) JB. f. 1878, 552. — (4) Ber. 1879, 1349; vgl. JB. f. 1874, 818 über die entsprechende Phenylverbindung.

sich mit Alkohol, Eisessig und mit Kalilauge unter heftiger Reaction zersetzt. Durch alkoholisches Kali entstehen aus diesem Chlorid das mit Wasserdämpfen flüchtige *o-Tolyläthylurethan* $C_7H_7NHCO_2C_2H_5$ und der mit Wasserdampf nicht flüchtige *o-Ditolylharnstoff*. Erstere Verbindung krystallisirt gut, schmilzt bei 46° und löst sich leicht in Alkohol, Benzol und Petroleum. Sie entsteht allein wenn das Chlorid mit Natriumäthylat behandelt wird und wenn *Chlorkohlensäureäther* auf *o-Toluidin* einwirkt. — Orthoditolylharnstoff bildet seideglänzende Nadeln, die bei 250° schmelzen und in heifsem Alkohol und Benzol nur schwer löslich sind. Er bildet sich auch beim Erhitzen des Chlorids mit Wasser im geschlossenen Rohr auf 100 Grad.

Harnsäure und Abkömmlinge.

C. Willgerodt (1) rechtfertigt nochmals die Aufstellung Seiner *Harnsäureformel* (2) Angriffen A. Baeyer's (3) gegenüber.

A. Calm (4) fand, dafs *Cholesterophan* beim Erhitzen mit Salzsäure auf 200° in Kohlensäure, Oxalsäure und Methylamin zerfällt; hiernach besitzen Cholesterophan und Parabansäure wohl die folgenden Constitutionsformeln : $CO[N(CH_3)CO]_2$ und $CO(NHCO)_2$.

Die Versuche E. Mulder's (5) zur Darstellung von *Ureïden* sind zum Theil bereits mitgetheilt worden (6); hinzuzufügen ist das Folgende. *Neutrales Natriummalonat* bildet mit *Acetylchlorid* bei gewöhnlicher Temperatur eine roth gefärbte Masse. — Aus den Mutterlaugen, die von der Darstellung des *Cyanacetylharnstoffs* (5) herrühren, setzen sich Platten von *Dimethylbarbitursäure* $CO\left\{N.CH_3.CO\right\}_2CH_2$ ab, welche bei ca. 123° schmelzen, sublimirbar sind und sich in Wasser und Alkohol sehr leicht

(1) Ber. 1879, 1557. — (2) JB. f. 1878, 360. — (3) Ber. 1879, 1319. — (4) Ber. 1879, 624. — (5) Ber. 1879, 465. — (6) JB. f. 1878, 352.

lösen. Wird diese Säure auf dem Wasserbad mit starker Salpetersäure eingedampft und darauf in eine ammoniakhaltige Atmosphäre gebracht, so entsteht eine purpurrothe Färbung. Dimethylbarbitursäure bildet sich auch wenn *Dimethylharnstoff* auf das Reactionsproduct von *Malonsäure*, und *Phosphorpentachlorid*, welches wahrscheinlich *Malonsäurechlorid* enthält, einwirkt. Malonsäurechlorid liefs sich überdiefs nicht isoliren. Mit *Bromwasser* geht Dimethylbarbitursäure, ebenso wie *Cyanacetyldimethylharnstoff* in *Dimethyldibrombarbitursäure* über; dieselbe schmilzt zwischen 175 und 180°, färbt sich an der Luft roth. — Mit *Salpetersäure* giebt *Cyanacetyldimethylharnstoff* eine purpurrothe Verbindung, die theils die Eigenschaften von *Amalinsäure*, theils die von *Murexoïn* zeigt; zuweilen, wenn das Gemisch sich selbst überlassen bleibt, bilden sich bei dieser Reaction farblose, selbst in kochendem Wasser unlösliche Prismen.

Zur *Darstellung* von *Malonylharnstoff (Barbitursäure)* erhitzte E. Grimaux (1) ein inniges Gemenge gleicher Theile *Malonsäure*, *Harnstoff* und *Phosphoroxychlorid* zwei Stunden hindurch auf dem Wasserbade. Läfst man dann die Flüssigkeit bis 20° erkalten und filtrirt man von gelben flockigen Substanzen ab, so scheiden sich aus dem Filtrate nach ca. 24 Stunden Krystalle von Malonylharnstoff ab. Die Ausbeute an diesem beträgt etwa den vierten Theil der Menge angewandter Malonsäure. — *Alloxantin* (2) wurde aus *Dibrommalonylharnstoff* erhalten, indem man denselben in siedendem Wasser (10 Thl.) auflöste, die Lösung bis 80° sich abkühlen liefs und nun 12 Stunden hindurch *Schwefelwasserstoff* durch dieselbe leitete. Aus der filtrirten Lösung scheidet sich nach einiger Zeit Alloxantin ab, welches sich nach folgender Gleichung gebildet hat : $2\,C_4H_2Br_2N_2O_3 + H_2S + H_2O = C_8H_4N_4O_7 + 4\,HBr + S$. — Durch Phosphoroxychlorid wird Malonylharnstoff in die schon erwähnten gelben Substanzen übergeführt; dieselben scheinen Condensations-

(1) Compt. rend. **88**, 85; Bull. soc. chim. [2] **31**, 140; Ann. chim. phys. [5] **17**, 276; Ber. 1880, 370, 378. — (2) JB. f. 1877, 353; f. 1878, 361.

producte der Barbitursäure zu sein, denn beim Erhitzen mit Brom und Wasser auf 100° gehen sie in *Dibrombarbitursäure* über. — Wird Harnstoff direct mit Malonsäure auf 125° erhitzt, so erhält man nur sehr geringe Mengen von Harnsäurederivaten. — Grimaux schlägt vor, zur Erkennung von Malonsäure und Oxymalonsäure die oben beschriebene Reaction zu benützen; beide Säuren geben, mit Harnstoff und Phosphoroxychlorid erhitzt, eine Masse, die bei successiver Behandlung mit salpetriger Säure und Ammoniak eine intensive Rothfärbung hervorbringt.

E. Mulder (1) erhielt *Thiouramidobarbitursäure* indem Er zu einer salzs. Lösung von *monobrombarbiturs. Zink*, aus Dibrombarbitursäure mittelst Zink und Wasser dargestellt, einen Ueberschufs einer wässerigen *Thioharnstofflösung* zufügte. Dieselbe Substanz $CO\left\{\begin{matrix}NHCO\\NHCO\end{matrix}\right\}CH.NH.CS.NH_2$ oder $CO\left\{\begin{matrix}NHCO\\NHCO\end{matrix}\right\}CH.S.C\left\{\begin{matrix}NH\\NH_2\end{matrix}\right.$ bildet sich auch, wenn man *Monochlorbarbitursäure* (siehe unten) mit *Thioharnstoff* in wässeriger Lösung erwärmt. Thiouramidobarbitursäure bildet sehr feine seideglänzende Nadeln, die in Wasser nicht, in kochender starker Salzsäure nur schwer löslich sind und die sich gegen concentrirte Schwefelsäure ähnlich verhalten wie *Thiopseudoharnsäure*; wird 1 Thl. von ihnen mit 2 Thl. concentrirter Schwefelsäure auf ca. 160° erhitzt, bis eine Gasentwicklung fast beendet ist, und wird dann die Masse mit Wasser verdünnt, filtrirt und ausgewaschen, das Rückbleibende in Ammoniak gelöst und filtrirt, das Filtrat mit Salzsäure gefällt, der Niederschlag in verdünnter heifser Natronlauge gelöst: so setzen sich aus diesem letzten Filtrate nach einiger Zeit sternförmig gruppirte Nadeln ab. Vielleicht sind Thiouramidobarbitursäure und *Thiopseudoharnsäure* (2) mit einander identisch. — Die Thiouramidobarbitursäure wird beim Erwärmen mit Quecksilberoxyd und Wasser nicht angegriffen; wird sie für sich bis gegen 250° erhitzt, so entwickelt sich Schwefelwasserstoff; in der alkalischen Lösung des Rückstandes erzeugt Salz-

(1) Ber. 1879, 2309. — (2) JB. f. 1871, 741; f. 1872, 704.

säure einen gallertartigen, auch beim Erwärmen mit überschüssiger Säure nicht krystallinisch werdenden Niederschlag. — Beim Erhitzen von *Uramil* mit *Thioharnstoff* auf 100° entsteht die neue Säure nicht. — *Monochlorbarbitursäure* wurde in wässeriger Lösung erhalten durch ca. 6 stündiges Erhitzen von *Dialursäure* (6 g) mit Phosphoroxychlorid (30 cc) und *Phosphorpentachlorid* (12 g) auf erst 50 bis 60° und dann (zwei Stunden) bis 100° und Eingiefsen der durch Asbest filtrirten Flüssigkeit in kalt gehaltenes Wasser.

E. Grimaux (1) stellte ein neues Derivat der Parabansäure dar, welches Er als *Biuretoxamid* NH_2 . CO . CO . NH . CONH . CO . NH_2 auffafst. Dasselbe bildet sich durch die bei 125 bis 130° vor sich gehende Vereinigung von *Parabansäure* und *Harnstoff*, welche zu dem Zweck zu gleichen Theilen innigst gemischt werden. Nach 1 bis 2 stündigem Erhitzen erstarrt die Masse; wird dieselbe mit kochendem Wasser ausgezogen, so bleibt die neue Substanz in Form eines weifsen Pulvers zurück, welches sich in Wasser wenig löst, bei andauerndem Kochen mit Wasser zersetzt und welches von concentrirter Schwefelsäure aufgenommen wird; aus letzterer Lösung schlägt Wasser eine gelatinöse Substanz nieder, welche sich in Alkalien unter vorhergehendem Aufquellen und Ammoniakentwicklung löst; die alkalische Flüssigkeit enthält keine Oxalate; sie giebt mit Kupfersalzen eine violettrothe Färbung. Durch fortgesetztes Kochen mit Ammoniak löst sich die neue Substanz vollständig auf unter Bildung von Oxalsäure, Harnstoff und etwas Biuret.

Ueber die *Derivate* der *Allantoïnsäure*, welche J. Ponomareff darstellte (2), wurde bereits berichtet (3).

R. Maly (4) stellte *Nitrosothiohydantoïn* dar, indem Er *Thiohydantoïn* (5) entweder mit *Salpetersäure*, oder, zweckmäfsiger, mit salpetriger Säure behandelte. Thiohydantoïn wurde im ersteren Falle mit Salpetersäure von 1,2 spec. Gewicht, welche

(1) Bull. soc. chim. [2] **32**, 120; Ber. 1879, 2150 (Corresp.). — (2) Bull. soc. chim. [2] **31**, 70. — (3) JB. f. 1878, 362. — (4) Wien. Acad. Ber. (2. Abth.) **79**, 378; Ber, 1879, 967. — (5) JB. f. 1873, 765.

mit etwas Wasser verdünnt werden darf, auf dem Wasserbade erwärmt; nachdem die lebhafte Reaction eingetreten ist, kühlt man ab und erwärmt man wieder ganz nach Bedürfnifs. Aehnlich verfährt man, wenn man unter Wasser vertheiltes Thiohydantoïn mit salpetriger Säure (aus Arsenik und Salpetersäure) behandelt. Der bei diesen Operationen entstehende schwere gelblichweifse Niederschlag der Nitrosoverbindung wird aus Wasser umkrystallisirt; so erhält man ein Krystallmehl, welches aus mikroskopischen Krystallen von pyramidalem Typus besteht. Die Ausbeute beträgt 60 bis 70 Proc. der theoretischen, durch folgende Gleichung verlangten : $CSN_2H_3COCH_2 + NHO_2 = CSN_2H_3COCH(NO) + H_2O$. Die Mutterlaugen der Nitrosoverbindung scheiden beim Behandeln mit salpetriger Säure noch neue Mengen dieser Substanz aus, welche sich in kochendem Wasser schwer löst, die von Aether, Alkohol, Schwefelkohlenstoff und Kohlenwasserstoffen gar nicht aufgenommen wird und welche beim Erhitzen im Glasrohr sich, ohne zu schmelzen, in einen braunen Rückstand und ein sauer reagirendes gelbes oder braunes Sublimat spaltet. Mit Basen giebt die Nitrosoverbindung lebhaft gelb, orange oder roth gefärbte Verbindungen; in Alkalien löst sich dieselbe mit gelber oder rother Farbe, je nachdem die Basen oder die Nitrosoverbindung vorwaltet. Auch auf Zusatz von Säuren färben sich die gelben Salze roth und man kann dieses Verhaltens wegen Nitrosothiohydantoïn als Indicator benutzen. Ein Ueberschufs von Säure verursacht Verblassung der Farbe. In analysirbarem Zustande waren die Verbindungen mit Alkalien nicht zu erhalten; es liefs sich nur feststellen, dafs das rothe Salz aus gleichen Molekülen der Componenten entsteht, während das gelbe Salz die doppelte Menge an Base verlangt. — Eine gelbe *Baryumverbindung* $C_3H_3(NO)N_2SO . BaH_2O_2 + H_2O$ scheidet sich in gelbglänzenden, oft zu orangefarbigen Aggregaten vereinigten Blättchen ab, wenn eine ammoniakalische, Kohlensäure freie Lösung von Nitrosothiohydantoïn mit einer warmen concentrirten Lösung von Baryumcarbonat im Ueberschufs versetzt wird und das Ganze verschlossen und in der Kälte einige Tage stehen bleibt. Luft-

trocken besteht diese Verbindung aus einem orangegelben Pulver von rhombischen oder sechsseitigen, monoklinen oder triklinen Tafeln; die rhombischen sind meist besser ausgebildet, ihr spitzer Winkel beträgt 75° (D ö l t e r). Das Molekül Krystallwasser verflüchtigt sich schon im Vacuum oder bei 100°; die getrocknete dunkler gefärbte Substanz nimmt an feuchter Luft Wasser wieder auf. In heifsem Wasser löst sich das Salz, indem ein Theil in eine rothe, an Baryum ärmere Verbindung übergeht, die aus der ersten durch verschiedene, Baryum entziehende Mittel (verdünnte Säuren, auch Kohlensäure) erhalten werden kann. Aus ihrer Lösung erhält man mit Bleisalzen eine gelbrothe, mit Zinkchlorid und Sublimat eine orange, mit Kupfersalzen und mit Silbernitrat eine braune oder braunrothe Fällung. — *Argentonitrosothiohydantoïnsilberoxyd* $C_3H_3(NO)AgN_2SO \cdot Ag_2O$ ist ein in Wasser unlöslicher, getrocknetem Eisenoxyd ähnlich sehender Körper, der sich bildet, wenn eine ammoniakalische Lösung von Nitrosothiohydantoïn mit Essigsäure schwach angesäuert und mit überschüssigem Silbernitrat versetzt wird. Auch silberärmere Niederschläge lassen sich auf ähnliche Weise erhalten. — Versetzt man eine schwach ammoniakalische Lösung der Nitrosoverbindung mit Eisenvitriol, so entsteht eine dunkelschwarzbraune, filtrirbare Flüssigkeit, die durch Säuren entfärbt wird und aus welcher Alkalien Eisenoxydul fällen. — Versuche, *Nitrosothiohydantoïnsäure* darzustellen und Reductionsproducte des beschriebenen Körpers zu erhalten, lieferten negative Resultate.

R. A n d r e a s c h (1) erhitzte krystallisirtes *Thiohydantoïn* (2) (1 Thl.) mit *Barythydrat* (3 Thl.) und Wasser (20 Thl.) zum Sieden und erhielt so einen Niederschlag von *basisch thioglycols. Baryum* (3) während in der Lösung sich *Dicyandiamid* fand, welches wahrscheinlich aus Cyanamid sich gebildet hatte. Die Zersetzung ist demnach in folgender Weise vor sich gegangen:

$$CS{NHCH_2 \atop NHCO} + BaO_2H_2 = \left.{CH_2S \atop COO}\right\}Ba + CN_2H_2 + H_2O.$$ Zur

(1) Ber. 1879, 1385. — (2) JB. f. 1878, 765. — (3) JB. f. 1877, 698.

Erklärung dieser Umsetzung nimmt Derselbe an, zuerst habe sich thiohydantoïns. Baryum, aus diesem cyamidoëssigs. Baryum gebildet und das letztere sei durch Baryumsulfhydrat in Cyanamid und thioglycols. Baryum gespalten worden. — Wird das Thioglycolat in Salzsäure gelöst und zu dieser Lösung Ammoniak und Eisenchlorid zugefügt, so entsteht eine Rothfärbung, die beim Stehen der Flüssigkeit verschwindet und dann beim Schütteln der Lösung unter gleichzeitiger Sauerstoffabsorption wieder hervortritt. — *Quecksilberthioglycolat* stellte Derselbe dar, indem Er das Barytsalz in heifsem Wasser löste, mit Salzsäure ansäuerte und nach und nach Quecksilberchlorid zur Lösung gab, bis die dadurch entstehende Fällung nicht mehr rasch verschwand. Beim Erkalten der Lösung scheidet sich das Quecksilbersalz in glänzenden Blättchen aus. Fügt man von vornherein viel Quecksilberchlorid zu der Glycolatlösung, so entsteht ein amorpher Niederschlag. — Thioglycols. Baryum liefs sich aus *Glycolsäure* und *Baryumsulfhydrat* nicht erhalten. — *Thioharnstoff* wird durch Barythydrat nicht entschwefelt.

A. Lange (1) stellte *Diphenylthiohydantoïn* $C_{15}H_{12}N_2SO$ dar durch Erhitzen einer alkoholischen Lösung von *Diphenylthioharnstoff* und *Monochloressigsäure*. Dasselbe bildet weifse, bei 176° schmelzende Blättchen, die sich in heifsem Alkohol sehr leicht lösen und unter theilweiser Zersetzung sublimiren. In Wasser ist die Substanz nicht, in Aether schwer löslich; von Säuren wird sie unverändert aufgenommen, doch lassen sich *Salze* selbst aus Eisessig und freier Base nicht darstellen. Nur ein *Chloroplatinat* $2(C_{15}H_{12}N_2SO, HCl), PtCl_4, 3H_2O$ war zu erhalten; es bildet glänzende gelbe Nadeln oder Prismen und wird schon durch kaltes Wasser in seine Componenten zerlegt. — Aus den Mutterlaugen vom Thiohydantoïn krystallisirt eine Verbindung in nadelförmigen Krystallen von der Zusammensetzung $C_9H_7NSO_2$; dieselbe schmilzt bei 148°, sublimirt bereits bei 100° und ist in Säuren, Alkalien, heifsem Wasser und den üblichen Lösungsmitteln leicht löslich. Diese Verbindung entsteht auch neben

(1) Ber. 1879, 595.

Anilin, wenn die Lösung von *Diphenylthiohydantoïn* in verdünnter Salzsäure einige Zeit gekocht wird. — Durch alkoholisches Alkali wird *Diphenylthiohydantoïn* unter Bildung von *Diphenylthioharnstoff* zersetzt (1). — Wendet man an Stelle der freien Monochloressigsäure ein Alkalisalz derselben an, so lassen sich aus den Mutterlaugen von Diphenylthiohydantoïn schwach honiggelb gefärbte, wahrscheinlich quadratische Octaëder von *Diphenylthiohydantoïnsäure* erhalten; aus Diphenylthiohydantoïn konnte diese Säure durch Kochen mit Barytwasser nicht dargestellt werden. — Im Anschluſs an diese Arbeit und an die von Andreasch (Seite 356) veröffentlichen C. Liebermann und A. Lange (2) eine neue *Structurformel* für *Thiohydantoïne*. Da *Diphenylthiohydantoïn* durch alkoholisches Kali oder Ammoniak unter Bildung von *Thioglycolsäure* zersetzt wird:

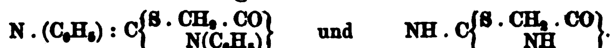


$$C_{15}N_2H_{12}SO + KHO + H_2O = CO(NHC_6H_5)_2 + CH_2(SH)CO_2K$$



$$C_{15}N_2H_{12}SO + 3\,NH_3 + 4\,H_2O = 2\,C_6H_5NH_2 + CO_3N_2H_8 + CH_2(SH)CO_2NH_4$$

und da nach Andreasch Thiohydantoïn selbst sich ähnlich verhält (vgl. S. 356), so betrachten Liebermann und Lange die Thiohydantoïne als Thioäther und geben den beiden in Rede stehenden Verbindungen die Formeln:

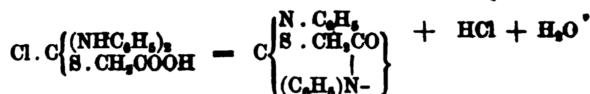


$$N.(C_6H_5):C\begin{Bmatrix} S.CH_2.CO \\ N(C_6H_5) \end{Bmatrix} \quad \text{und} \quad NH.C\begin{Bmatrix} S.CH_2.CO \\ NH \end{Bmatrix}.$$

Die Bildung der geschwefelten Hydantoïne geht in ganz der Bildung von Imidothioäthern analoger Weise vor sich z. B.:



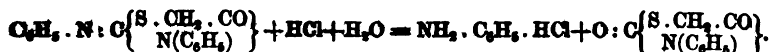
$$S.C(NHC_6H_5)_2 + Cl.CH_2COOH = Cl.C\begin{matrix} (NHC_6H_5)_2 \\ S.CH_2COOH \end{matrix}$$



$$Cl.C\begin{Bmatrix} (NHC_6H_5)_2 \\ S.CH_2COOH \end{Bmatrix} = C\begin{Bmatrix} N.C_6H_5 \\ S.CH_2CO \\ (C_6H_5)N- \end{Bmatrix} + HCl + H_2O$$

und die Entstehung der in voriger Abhandlung beschriebenen *Verbindung* $C_9H_7NSO_2$, welche gleichfalls durch Barythydrat und durch alkoholisches Kali unter Bildung von Thioglycolsäure, neben Carbanilid und Kohlensäure zersetzt wird, würde nun durch die nachstehende Gleichung dargestellt werden:

(1) Vgl. die folgende Abhandlung von C. Liebermann und A. Lange. — (2) Ber. 1879, 1588.



Aehnlich verläuft die von Volhard (1) am Thiohydantoïn beobachtete Bildung von *Senfölessigsäure* :



und hiernach kommen der *Rhodaninsäure* und der *Carbaminthioessigsäure* (2) die folgenden Formeln zu : $S{=}C\left\{\begin{matrix}S.CH_2.CO\\NH\end{matrix}\right\}$ $O{=}C\left\{\begin{matrix}S.CH_2.CO_2H\\NH_2\end{matrix}\right.$. Die Jäger'sche *Phenylcarbodiïmidothioessigsäure* (3) ist nach dieser Anschauung eine *Monophenylthiohydantoïnsäure.*

E. Grimaux (4) versuchte durch mehrstündiges Erhitzen auf 180° eines innigen Gemenges von *Uramil* und *Harnstoff Harnsäure* darzustellen; statt derselben erhielt Er das Ammoniaksalz der Baeyer'schen *Pseudoharnsäure* (5). Dieser letzteren durch Phosphoroxychlorid oder durch Schwefelsäure die Elemente des Wassers zu entziehen, gelang nicht; das erstere Mittel greift die Säure gar nicht an und Schwefelsäure zerstört dieselbe bei 150°, indem sich Kohlensäure, Ammoniumsulfat und *Xanthinin* bilden (6).

Kohlenwasserstoffe der Fettreihe.

Othmar und F. Zeidler (7) haben das Verhalten einiger Kohlenwasserstoffe der Reihe C_nH_{2n} gegen Oxydationsmittel untersucht. — *Aethylen* (8) wird durch wässeriges 4procentiges übermangans. Kalium zu *Oxalsäure* neben *Ameisensäure* und

(1) JB. f. 1874, 818. — (2) JB. f. 1877, 332, 679. — (3) JB. f. 1877, 334, 680. — (4) Bull. soc. chim. [2] 31, 535; Ber. 1879, 2093 (Corresp.). — (5) JB. f. 1860, 327. — (6) JB. f. 1874, 642. — (7) Wien. Acad. Ber. (2. Abth.) 78, 452. — (8) Truchot, JB. f. 1866, 282; Chapman u. Thorp, Daselbst, 278.

Essigsäure, durch 4 procentiges übermangans. Kalium und Schwefelsäure zu den beiden letzteren, neben Spuren von Oxalsäure sowie Kohlensäure oxydirt. Uebermangans. Kalium mit Natronlauge bildet der Hauptsache nach Oxalsäure und Kohlensäure, neben Ameisensäure und Essigsäure; Chromsäure sowie saures chroms. Kalium mit Schwefelsäure, Oxalsäure und Essigsäure neben Ameisensäure, Kohlensäure und etwas Aldehyd. — *Propylen* (1) giebt durch wässeriges 4 procentiges übermangans. Kalium neben Kohlensäure Oxalsäure und Essigsäure; Aceton wurde nicht aufgefunden. Uebermangans. Kalium und Schwefelsäure giebt die gleichen Producte neben einer Spur Aceton und dieses tritt gleichfalls bei Anwendung von übermangans. Kalium und Natronlauge auf, welches im Uebrigen die gleichen Producte bildet. Chromsäure (während eines halben Jahres bei Zimmertemperatur) liefert neben Kohlensäure Ameisensäure und Essigsäure, Kaliumdichromat und Schwefelsäure dieselben Körper. — *Isobutylen* wird durch übermangans. Kalium in wässeriger Lösung bei Zimmertemperatur vollständig zu Kohlensäure, wenig Ameisensäure und Essigsäure sowie Oxalsäure oxydirt; übermangans. Kalium mit Schwefelsäure oder mit Natronlauge liefert dieselben Körper und ebenfalls Kaliumdichromat mit Schwefelsäure, welche Mischung übrigens erst bei 40 bis 50° wirkt und aufserdem *Aceton* bildet. — Der in Schwefelsäure nicht lösliche Theil des gewöhnlichen *Amylens* wird durch übermangans. Kalium mit Natronlauge in *Bernsteinsäure*, Oxalsäure, *Buttersäure* und Ameisensäure neben wenig Kohlensäure übergeführt; hiernach erscheint die Structur des betreffenden Amylens (2) der Formel CH_3-CH_2-CH_2-CH=CH_2 *(Propyläthylen)* zu entsprechen.

Julie Lermontoff (3) hat Ihre (4) Versuche über die Einwirkung von Metalloxyden auf ein Gemenge von *Isobutylen* und *Trimethylcarbinoljodid* ausführlicher beschrieben.

Die Versuche von D. Pawlow (5) über *Tetramethyläthylen*

(1) Truchot, a. a. O.; Berthelot, JB. f. 1869, 302; f. 1870, 414. — (2) Wischnegradsky, JB. f. 1876, 349. — (3) Ann. Chem. 196, 116. — (4) JB. f. 1878, 372. — (5) JB. f. 1878, 536.

und die Structur des *Pinakons* sind auch anderen Orts (1) des ausführlichen beschrieben worden.

C. Schorlemmer (2) fand, daſs das normale *Hexan* aus Mannit mittelst Chlorirung in ein *Hexylen* überging, welches schon bei gewöhnlicher Temperatur mit Salzsäure in ein zwischen 124 und 125° siedendes *Hexylchlorid* sich verwandelte und mit dem früher (3) aus Steinöl erhaltenen Hexylen identisch erwies, nur mit dem Unterschiede, daſs dieses sich nur beim Erhitzen unter Druck mit Chlorwasserstoff vereinigte.

L. Jawein (4) hat Seine (5) Untersuchungen über *Hexylene* ausführlicher mitgetheilt.

B. (oder W.?) Sorokin (6) erhielt durch Oxydation des *Diallyls* mittelst Chromsäure nach einer erneuerten Untersuchung (7) wiederum von flüchtigen Säuren neben Kohlensäure nur Essigsäure; auch *Hexylglycol* (8) giebt dieselben flüchtigen Producte. Dasselbe wurde mittelst Diallyldijodhydrat bereitet, welches zu dem Ende durch directes Einleiten von gasförmigem Jodwasserstoff in abgekühltes Diallyl dargestellt worden war. Nach Demselben siedet das Glycol entgegengesetzt der Angabe von Wurtz (212 bis 215°) bei 219 bis 220°; die Dichte desselben bei 24°, bezogen auf Wasser von 0°, ist gleich 0,9604. — Von *nicht flüchtigen* Säuren erhielt Sorokin (9) nach einer weiteren Mittheilung durch Oxydation des Diallyls mittelst Chromsäuremischung hauptsächlich *Bernsteinsäure* und entsteht dieselbe auch mittelst angesäuerter Permanganatlösung; hiernach darf die Structur des Kohlenwasserstoffs wohl durch die Formel CH_2=CH-CH_2-CH_2-CH=CH_2 bezeichnet werden.

Th. E. Thorpe (10) hat das von Wenzell (11) beschriebene *Abieten* von Pinus sabiniana näher untersucht. Dasselbe ist ein

(1) Ann. Chem. **196**, 122. — (2) Ann. Chem. **199**, 139; Chem. News **40**, 280; Lond. R. Soc. Proc. **29**, 364. — (3) JB. f. 1870, 499. — (4) Ann. Chem. **195**, 253. — (5) JB. f. 1878, 378. — (6) Bull. soc. chim. [2] **31**, 72. — (7) JB. f. 1878, 379. — (8) Wurtz, JB. f. 1864, 515. — (9) Ber. 1879, 2096 (Corresp.), 2374 (Corresp.). — (10) Chem. Soc. J. **35**, 296; Ann. Chem. **198**, 364. — (11) JB. f. 1872, 818.

Heptan C_7H_{16} vom Siedepunkt 98°, spec. Gew. 0,6885 bei 15°, 0,7006 bei 0° und 0,6139 bei 98,4°. Sein spec. Volum beträgt 162,54, der Brechungsexponent D für Natriumlicht 1,3879. Es scheint die Polarisationsebene nach rechts zu drehen; der Viscositätscoëfficient η ist 0,004236 bei 15° und 0,003032 bei 49,5°; die Oberflächentension beträgt bei 7° 49,62 mm, bei 15,6° 48,36 mm, bei 30,2° 45,58 mm und bei 60,4° 40,10 mm, so dafs das Abieten die niederste, bis jetzt gemessene Oberflächentension zeigt. Das Heptan scheint isomer zu sein mit demjenigen aus Petroleum (1) und Azelaïnsäure (2).

W. Carleton-Williams (3) hat einige Derivate des *Diisobutyls* C_8H_{18} dargestellt. Letzteres, welches nach dem früher (4) bezeichneten Verfahren dargestellt war, wurde durch successives Behandeln mit conc. Schwefelsäure, einem Gemisch von dieser und conc. Salpetersäure, Waschen und Trocknen anfangs über Potasche, später über Natrium, und Fractioniren gereinigt. Das spec. Gewicht des Diisobutylens beträgt bei 0° 0,7091, bei 20° 0,6931, bei 100° 0,626, es siedet bei 108 bis 108,3° (745 mm) und erstarrt bei —17°. Das Refractionsäquivalent $\frac{A-1}{D}P$ beträgt für die rothe Kaliumlinie 63,78, die Lithiumlinie 64,04, Natriumlinie 64,47, Thalliumlinie 64,75 und blaue Strontiumlinie 65,55. Bei der Einwirkung von Chlor auf den Dampf des Kohlenwasserstoffs bilden sich zwei *isomere Chloride*, welche sich nicht wohl von einander trennen lassen, ein bei — 17° nicht erstarrendes Gemisch darstellen und durch Eisessig und Kaliumacetat bei 200° in ein Gemenge *isomerer Acetate* übergehen, neben einem Zersetzungsproduct. Auch diese erstarren nicht bei —17°, sie sieden zwischen 170 bis 205°, lassen sich indefs durch fractionirte Destillation nicht von einander trennen. Durch caustisches Kali werden sie in zwei durch Fractionirung von einander zu trennende *Alkohole* $C_8H_{17}OH$ zersetzt, von denen der eine (der *isoprimäre*) bei 179 bis 180° siedet (765 mm), bei

(1) Schorlemmer, JB. f. 1873, 348. — (2) JB. f. 1864, 381. — (3) Chem. Soc. J. 35, 125. — (4) JB. f. 1877, 366.

— 17° nicht erstarrt und wenig löslich in Wasser ist. Das spec. Gewicht beträgt bei 0° 0,841, bei 20° 0,828, bei 100° 0,767. Der *isomere* Alkohol *(isosecundärer)*, welcher in kleinerer Menge als der vorhergehende bei der Reaction entsteht, siedet bei 160 bis 163° (755 mm) und erstarrt gleichfalls nicht bei — 17°. Das spec. Gewicht beträgt bei 15° 0,820, bei 50° 0,793. Der erstere Alkohol verwandelt sich durch eine kalte verdünnte Chromsäuremischung in eine *Octylsäure* $C_8H_{16}O_2$, welche ein bei — 17° nicht fest werdendes Oel vom Siedepunkt 218 bis 220° (767 mm) bildet, das in Wasser spärlich (100 g lösen 0,15 g Säure bei 15°), leichter in Alkohol und Aether löslich ist. Das spec. Gewicht beträgt bei 0° 0,926, bei 20° 0,911, bei 100° 0,846. Das *Natriumsalz* bildet eine gummiartige Masse, das *Silbersalz* $C_8H_{15}AgO_2$, aus dem zerfliefslichen Kaliumsalz bereitet, läfst sich aus heifsem Wasser kystallisiren; das *Magnesiumsalz* $Mg(C_8H_{15}O_2)_2 + 2 H_2O$ ist eine zerfliefsliche, durchscheinende, durch längeres Stehen im Vacuum über Schwefelsäure krystallinisch werdende Masse; das *Zinksalz* erscheint als weifse, durch Wasser zersetzbare Substanz; das *Strontiumsalz*, aus dem Kaliumsalz mittelst Strontiumnitrat dargestellt, setzt sich aus alkoholischer Lösung in sechsseitigen Tafeln ab; in heifsem Wasser ist es weniger als in kaltem löslich und krystallisirt aus diesem in Nadeln. Der *Aethyläther* $C_8H_{15}O_2 . C_2H_5$ (mittelst Chlorwasserstoff) siedet um 175° und besitzt einen starken Geruch. *Diisobutylisooctyläther* $C_8H_{15}O_2 . C_8H_{17}$ wird als Nebenproduct bei der Darstellung der Octylsäure und bei der Oxydation des primären Alkohols erhalten. Es bildet eine farblose, bei 278 bis 281° siedende Flüssigkeit. — Aus dem secundären Alkohol läfst sich durch Oxydation mittelst kalter Chromsäuremischung das *Keton* $C_8H_{16}O$ darstellen, welches bei 159 bis 161° (743,2 mm) siedet, bei — 17° flüssig bleibt und das spec. Gewicht 0,865 bei 14° besitzt.

Gegenüber der Ansicht von Bauer über die Identität des *Kohlenwasserstoffs* $C_{10}H_{16}$ aus *Diamylen* (1) mit dem *Tereben*,

(1) JB. f. 1867, 582.

macht Tugolessoff (1) die Bemerkung, dafs diese Identität nicht statthabe, da der Kohlenwasserstoff weder Cymol noch Terephtalsäure bilde.

A. Butlerow (2) erhielt *Isotributylen* $C_{12}H_{24}$ durch Condensation von Isobutylen mittelst verdünnter Schwefelsäure. Zu dem Ende läfst man letzteres durch ein mäfsig abgekühltes Gemisch von 5 Thl. Schwefelsäure und 1 Thl. Wasser absorbiren und rectificirt das erhaltene Oel bis zum Siedep. 177,5 bis 179°. Der neue Körper ist eine farblose, leicht bewegliche, bei — 30° nicht erstarrende Flüssigkeit, vom spec. Gewicht 0,774 bei 0° und 0,746 bei 50°, welche durch Stehen an der Luft oder besser beim Erhitzen im Rohr bei 190° Sauerstoff absorbirt. Das Isotributylen verbindet sich nur schwierig und in unbestimmten Verhältnissen mit Halogenwasserstoffsäuren, durch Kaliumdichromat und Schwefelsäure wird es neben Kohlensäure, Essigsäure, Aceton und *Trimethylessigsäure* (3) in eine Säure der Formel $C_{11}H_{22}O_2$ *Methyldibutylessigsäure* verwandelt, die in Wasser nicht, dagegen in Alkohol und Aether ziemlich leicht löslich ist. Sie bildet glänzende breite schuppenartige Blättchen, die zwischen 60 und 70° schmelzen und gegen 266° sieden, ist geruchlos bei gewöhnlicher Temperatur, entwickelt indefs beim Erhitzen einen schwachen, stechend sauren Geruch. Sie besitzt schwach saure Eigenschaften, so dafs sie, obschon sie Carbonate zu zersetzen vermag, doch durch Kohlensäure aus ihren Alkalisalzen zum Theil verdrängt wird. Von den mittelst Carbonat bereiteten Alkalisalzen besitzt das *Natriumsalz* die Formel $2(C_{11}H_{21}NaO_2) + H_2O$. Es ist wie das *Kaliumsalz* krystallinisch und theilt mit jenem die Eigenschaft durch die Kohlensäure der Luft zersetzt zu werden, so dafs die Körper nach dem Hinstellen an der Luft während einiger Tage trübe Lösungen in Wasser liefern. Das *Magnesiumsalz* entsteht aus dem Sulfat als nicht deutlich krystallinischer Niederschlag, dessen kalte wässerige Lösung sich beim Erwärmen unter Abscheidung eines

(1) Ber. 1879, 1486 (Corresp.). — (2) N. Petersb. Acad. Bull. 27, Nr. 3; Ber. 1879, 1482 (Corresp.). — (3) JB. f. 1872, 519.

wahrscheinlich basischen Salzes trübt. Der *Methyläther* (mittelst Jodmethyl und Silbersalz) $C_{11}H_{21}(CH_3)O_2$ bildet wie der analog bereitete *Aethyläther* $C_{11}H_{21}(C_2H_5)O_2$ eine schwach angenehm riechende Flüssigkeit; ersterer siedet zwischen 217 und 220°, letzterer zwischen 227 und 230°. Das erwähnte Auftreten der Trimethylessigsäure bei der Oxydation des *Isotributylens* macht für dieses die Structur = $(CH_3)_2=C=C[C(CH_3)_3]_2$ sehr wahrscheinlich.

E. Lippmann und J. Hawliczek (1) erhielten einen Kohlenwasserstoff $C_{20}H_{38}$, das *Eikosylen* aus Braunkohlenparaffin. Letzteres wurde zu dem Ende mit Phosphorpentachlorid bei 170° in einem Destillationsgefäfs, welches zum Schlusse der Operation auf 200° erhitzt wurde, zunächst in ein *Chlorid* $C_{20}H_{39}Cl$ verwandelt. Der Bildung des letzteren geht vielleicht diejenige eines Körpers von der wahrscheinlichen Zusammensetzung $C_{20}H_{40}Cl_2$ voraus, welcher aus dem Rohproduct zuerst als eine Flüssigkeit erhalten wird, die durch Abkühlen auf — 15° und Filtriren gereinigt werden kann und sich durch Destillation im Vacuum in das erstere Chlorid umsetzt. Dieses spaltet sich sodann bei dem Rectificiren über Natrium in den Kohlenwasserstoff $C_{20}H_{38}$ und Salzsäure; derselbe bildet eine farblose Flüssigkeit vom Siedepunkte 314 bis 315°, hat das spec. Gewicht 0,8181 bei 24° und zersetzt sich bei 440° unter Bildung von Methan und anderen Kohlenwasserstoffen, wodurch eine Dampfdichtebestimmung unausführbar erscheint. Derselbe liefert mittelst Einleiten von Chlor in seine mit Tetrachlorkohlenstoff bewirkte Lösung das *Chlorderivat* $C_{20}H_{38}Cl_2$ als ein schweres hellgelbes Oel von dem spec. Gewicht 1,013 bei 24° und gleichfalls ein analog bereitetes öliges *Bromderivat* mittelst einer ätherischen Lösung. — Auch aus *Ozokerit* (2) läfst sich in beschriebener Weise die Verbindung $C_{20}H_{38}Cl_2$ erhalten.

G. Goldschmiedt (3) hat Seine (4) Untersuchungen über

(1) Ber. 1879, 69; Wien. Acad. Ber. (2. Abth.) 78, 251. — (2) JB. f. 1872, 1056. — (3) Wien. Acad. Ber. (2. Abth.) 78, 586; 80, Juliheft. — (4) JB. f. 1878, 650.

Idrialin fortgeführt. Statt der früher angenommenen Formel $C_{40}H_{28}O$ giebt Er demselben jetzt die modificirte $C_{80}H_{54}O_2$. Weder eine Dampfdichtebestimmung war auszuführen, noch konnte eine reine Verbindung mit Pikrinsäure erhalten werden. Mittelst Brom in Eisessig durch Kochen am aufsteigenden Kühler wird ein *Bromsubstitutionsproduct* von der Zusammensetzung $C_{80}H_{42}Br_{12}O_2$ erhalten. Dasselbe scheidet sich aus einer heifsen Lösung in Eisessig als rothgelbes Pulver aus, welches sich in heifsem Chloroform oder Benzol leicht löst. Uebergiefst man Idrialin in einem Kölbchen mit wenig Wasser, fügt Brom bis zur Lösung hinzu, kocht bis zur Verdampfung des überschüssigen Broms und darauf wiederholt mit neuen Mengen Wassers so lange, bis das Reactionsproduct hart geworden ist, so erhält man eine gelbe Masse, welche der Formel $C_{80}H_{36}Br_{18}O_2$ entspricht. Sie ist sehr schwer in Alkohol und Eisessig, leicht schon in kaltem Chloroform und Benzol löslich. Concentrirte siedende Salpetersäure verwandelt das Idrialin in ein *Nitrosubstitutionsproduct* $C_{80}H_{43}(NO_2)_{11}O_2$, ein gelbes bis röthliches Pulver, welches in Wasser nicht, in Alkohol spurenweise und löslich in Benzol und Chloroform ist; rauchende Salpetersäure bildet den Körper $C_{80}H_{34}(NO_2)_{16}O_4$, welcher in Wasser nicht, in Alkohol, Benzol, Chloroform und Eisessig etwas und reichlich in heifser concentrirter Schwefelsäure löslich ist, woraus er in hellgelben Flocken durch Wasser ausfällt. — Behandelt man Idrialin mit rauchender Schwefelsäure, so bildet sich eine *Sulfosäure*, die eine schwarze amorphe brüchige, in Wasser sehr leicht lösliche Masse darstellt und gleichfalls leicht lösliche, nicht krystallisirende Salze bildet. — Ein Acetylderivat konnte vom Idrialin nicht gewonnen werden; durch Kochen mit Chromsäure in Eisessig (1 Thl. in 8 bis 10 Thl. Eisessig gelöst und Zusatz von 1,2 Thl. Chromsäure, in der gleichen Menge des letzteren) und mehrfacher Erneuerung der Chromsäuremischung wurde eine Lösung erhalten, welche nach dem Abdestilliren der Essigsäure und Eingiefsen des Rückstandes in Wasser ein dunkelrothgefärbtes Pulver absetzte. Dasselbe liefs sich nach dem Abwaschen mit heifsem Wasser aus salzsäurehaltigem Alkohol umkrystal-

lisiren und zeigte bei der Analyse die Zusammensetzung $C_{80}H_{46}O_{10}$. Der Körper besitzt eine dunkelrothe Farbe, löst sich in Schwefelsäure violettroth, ist in Wasser spurenweise, in heifsem Eisessig und Chloroform leicht, weniger in Alkohol und Benzol löslich und wird bei 190° flüssig. Neben diesem Oxydationsproduct bildet sich noch ein bei 180° übergehendes Oel, welches von dem ersteren durch Sublimation zu trennen ist, schwieriger durch Alkohol. Es schmilzt bei 62°, verhält sich wie eine *fette Säure*, giebt mit Natron eine Seife und scheint ein Gemenge von *Stearinsäure* und *Palmitinsäure* zu sein. Endlich liefs sich einmal aus der Reactionsmasse noch ein Körper gewinnen, der bei der Analyse Zahlen gab, die nicht zwischen den Formeln $C_{80}H_{46}O_{10}$ und $C_{80}H_{44}O_9$ entscheiden liefsen. Eine Substanz von der letzteren Zusammensetzung bildete sich auch durch Destillation der fetten Säure. — Aus diesen Versuchen geht zur Genüge hervor, dafs das *Idrialin* nicht zu den aromatischen, sondern zu den *Fettkörpern* zu rechnen ist.

Kohlenwasserstoffe der aromatischen Reihe.

M. Balsohn (1) studirte die Einwirkung von *Benzol* auf *Aethylen* bei Gegenwart von Aluminiumchlorid. Zu dem Ende wurde bei 70 bis 90° Aethylen (280 g) in ein Gemenge von (400 g) Benzol und Aluminiumchlorid geleitet und das Reactionsproduct fractionirt. Auf diese Weise konnten erhalten werden : *Aethylbenzol* (2), *Diäthylbenzol* (3), *Triäthylbenzol* (4) und etwas höher siedende Kohlenwasserstoffe.

W. Smith (5) macht eine vorläufige Mittheilung über die Verbindungsfähigkeit von *Naphtalin* und *Benzol* mit Antimontrichlorid.

(1) Bull. soc. chim. [2] 31, 539. — (2) JB. f. 1864, 519. — (3) JB. f. 1866, 550. — (4) JB. f. 1874, 401. — (5) Chem. Soc. J. 35, 309.

E. Ador und A. Rilliet (1) haben aufser dem Xylol (2) weitere Kohlenwasserstoffe durch Einwirkung von *Chlormethyl* auf Toluol bei Gegenwart von Aluminiumchlorid erhalten. — *Trimethylbenzole* $C_6H_3(CH_3)_3$ finden sich in den zwischen 150 und 170⁰ siedenden Fractionen des Rohproducts. Durch Einwirkung von Salpetersäure mit Schwefelsäure entstand daraus *Trinitropseudocumol* (3) und *Trinitromesitylen* (4), und durch Einwirkung von concentrirter Schwefelsäure allein und danach Phosphorpentachlorid und Ammoniak bildete sich ein Gemenge von *Pseudocumolsulfamid* (5) und *Mesitylensulfamid* (5). — *Tetramethylbenzol* ist in dem von 185 bis 204⁰ siedenden Antheil enthalten und zwar der Hauptsache nach als *Durol* (6), welches an seinem Dibromderivat und Nitroderivat erkannt wurde, neben β-Durol (7), welches ein bei 199⁰ schmelzendes *Dibromderivat* und ein bei 165⁰ schmelzendes *Nitroderivat* giebt. — Endlich entstehen bei der Reaction noch *Pentametylbenzol* und *Hexamethylbenzol*, von denen das erstere eine gegen 230⁰, das zweite bei 260⁰ siedende, sowie gegen 150⁰ schmelzende Substanz darstellt.

C. Friedel und M. Balsohn (8) haben dargethan, dafs das *Aethylbenzol* (9) durch vorsichtige Oxydation mittelst ungenügender Menge Chromsäure in Eisessig unter Abkühlen (während 10 bis 15 Minuten) in ein Keton, das *Benzoylmethyl* C_6H_5-CO-CH_3 verwandelt wird. Nach den vorläufigen Mittheilungen über diesen Körper besteht derselbe aus einer bei 15⁰ schmelzenden, gegen 200⁰ siedenden krystallinischen Masse.

Das *Aethylbenzol* (10) ist von M. Balsohn (11) auch durch Erhitzen von 1 Thl. Aether, 2 Thl. Zinkchlorid und 4 Thl. Benzol während 12 Stunden auf 180⁰ erhalten worden.

(1) Ber. 1879, 329; Arch. ph. nat. [3] 1, 143; Bull. soc. chim. [2] 31, 244. — (2) JB. f. 1878, 387. — (3) JB. f. 1868, 366. — (4) JB. f. 1865, 432. — (5) JB. f. 1876, 392. — (6) JB. f. 1870, 538. — (7) JB. f. 1875, 389. — (8) Bull. soc. chim. [2] 32, 615. — (9) Dieser JB. S. 367. — (10) Siehe diesen JB. S. 367. — (11) Bull. soc. chim. [2] 32, 617.

E. Paternò und P. Spica (1) erhielten durch Reduction des *Cumylchlorürs* aus Cuminalkohol (mittelst Salzsäure) mit Zink und Salzsäure ein *Cymol*, welches sich dem gewöhnlichen Camphercymol (2) gegenüber durchaus identisch verhielt. Die Identität wurde namentlich durch die Sulfosäure und das Sulfamid erwiesen. Da das Cumol als Isopropylbenzol betrachtet wird, das Cymol aber die Normalpropylgruppe (3) enthält, so nehmen Sie an, daſs bei der Reduction des Cumylchlorürs eine Umwandlung des Isopropyls in Normalpropyl vor sich gehe. Zudem zeigte sich die durch Oxydation des Cumylalkohols und des Cumylchlorürs erhaltene *Cuminsäure* mit der aus Cuminol identisch, wodurch dargethan ist, daſs die ersteren beiden Körper noch das Propyl als Isopropyl (4) enthalten.

G. Gustavson (5) hat weitere (6) Verbindungen von *Aluminiumchlorid* und *-bromid* mit einem aromatischen Kohlenwasserstoff, dem *Cymol*, beschrieben. Die Verbindungen besitzen die respectiven Formeln $3(C_{10}H_{14})Al_2Cl_6$ und $3(C_{10}H_{14})Al_2Br_6$, bilden sich durch Einleiten von Halogenwasserstoffen in Lösungen der Aluminiumverbindungen in Cymol und bestehen aus durchsichtigen, schwer beweglichen, rothbraunen Flüssigkeiten. Das *Aluminiumbromidcymol* hat das spec. Gewicht 1,493 bei 0°, 1,477 bei 16°, das *Aluminiumchloridbenzol* 1,139 bei 0° und 1,127 bei 18°.

E. Paternò und P. Spica (7) berichten über die Eigenschaften von *Cymolderivate* aus Cuminalkohol (8). Das Kaliumsalz der Cymolsulfosäure giebt ein bei 233° siedendes *Thymol (Cumothymol)*, welches in seinen übrigen Eigenschaften und Derivaten mit dem Campherthymol (9) übereinstimmt. Dagegen lieferte dieses mittelst Natrium und Kohlensäure vorzugsweise (neben einer unter 100° schmelzenden Verbindung) eine bei 149 bis 150° schmelzende *Carbonsäure*, während das

(1) Gazz. chim. ital. 9, 397; Ber. 1879, 2366 (Corresp.). — (2) JB. f. 1878, 362. — (3) Daselbst, 364. — (4) JB. f. 1878, 388. — (5) Ber. 1879, 694 (Corresp.); Bull. soc. chim. [2] 31, 487 (Corresp.). — (6) JB. f. 1878, 380. — (7) Ber. 1879, 384 (Corresp.). — (8) JB. f. 1878, 534. — (9) JB. f. 1871, 537.

aus Cuminalkohol dargestellte Thymol eine solche vom Schmelzpunkt 139 bis 140°, sowie eine andere gab, welche bei 92° schmolz.

O. Jacobsen (1) erhielt mittelst der Synthese durch Cumol das *Isocymol (p-Methylcumol)*. Das Cumol wurde zu dem Ende aus Cuminsäure durch Destillation mit gebranntem Kalk und Eisenfeilen (15 g Säure, 50 g CaO, 54 g Fe) bereitet und zur Reinigung über Natrium rectificirt und sodann unter Zusatz von Jod und Abkühlung durch Schnee in *p-Monobromcumol* (2) übergeführt. Dieses zeigte den Siedepunkt 217°, wurde bei — 20° nicht fest und besafs das spec. Gewicht 1,3014 bei 15°. Durch Einwirkung von Jodmethyl und Natrium unter Hinzufügung von Aether (50 g Bromcumol, 60 g Jodmethyl, 75 g Aether, 30 g Natrium) und einiger Tropfen Essigäther liefs es sich in der Kälte (Schneewasser) leicht in *p-Methylcumol* überführen. Dasselbe erstarrt nicht bei — 20°, siedet bei 171 bis 172° unter 765 mm Druck, hat das spec. Gewicht 0,8702 bei 0° und ist optisch inactiv. In allen diesen seinen Eigenschaften ist es dem gewöhnlichen Cymol (3) sehr ähnlich. Behandelt man das Isocymol bei 90 bis 100° mit concentrirter gewöhnlicher Schwefelsäure, so entstehen zwei *Sulfosäuren*, welche sich durch ihre *Baryumsalze* scheiden lassen und von denen das schwer lösliche in überwiegender Menge entsteht. Dieses bildet mikroskopische feine, zu Warzen oder sternförmig vereinigten Nadeln von der Formel $(C_{10}H_{13}SO_3)_2Ba, H_2O$, von welchen 100 Thl. Wasser bei 0° 4,28 Thl., bei 12 bis 14° 4,68 Thl. lösen. Das *Kupfersalz* $(C_{10}H_{13}SO_3)_2Cu, 4 H_2O$ bildet rhombische, hellblaue, leicht lösliche Tafeln, das *Natriumsalz* leicht lösliche blätterige Krystalle. Das aus letzterem mittelst Phosphorpentachlorid und sodann Ammoniak erhaltene *Sulfamid* krystallisirt aus heifser wässeriger Lösung in grofsen irisirenden, bei 97 bis 98° schmelzenden, in Alkohol, heifsem Wasser und Ammoniak leicht löslichen Blättern. Mit Kaliumhydroxyd geschmolzen geht es durch ein Phenol neben Oxyterephtalsäure in eine

(1) Ber. 1879, 429. — (2) JB. f. 1867, 698. — (3) JB. f. 1874, 395; f. 1878, 388.

mit Wasserdämpfen leicht flüchtige Säure, isomere *Oxycuminsäure* (1) über. Dieselbe erscheint in grofsen, bei 88° schmelzenden Blättern; sie verhält sich sowohl gegen Lösungsmittel als auch in ihren Salzen der Isooxycuminsäure (2) sehr ähnlich. — Die zweite der oben erwähnten *Sulfosäuren* liefert ein sehr leicht lösliches *Baryumsalz*, welches sehr schwer zum Krystallisiren zu bringen ist. Das *Kupfersalz* ist dem isomeren äufserlich ähnlich, das *Sulfamid* erstarrt sehr langsam zu einer schuppigen krystallinischen, zwischen 80 und 90° schmelzenden Masse, aus dem Natriumsalz läfst sich durch Kaliumhydroxyd eine zwischen 166 und 170° schmelzende, durch Eisenchlorid violett zu färbende *Oxycuminsäure* darstellen. — Jacobsen betrachtet das neue Cymol als *Isopropylmethylbenzol* (mit Isopropyl und Methyl in Parastellung).

J. Piccard (3) berichtet Weiteres über *Cantharen* (4) und *Cantharidin*derivate (5). Ersteres wird am reinsten aus einem jodhaltigen Nebenproduct, welches bei der Bereitung der *Cantharsäure* (6) sich bildet, mittelst Erhitzen mit Kalilauge im Rohr gewonnen. Dieses Product ($C_{10}H_{12}J_2O_3$) besitzt den Schmelzpunkt 131°, löst sich sehr leicht in Benzol und Chloroform, schwierig in Alkohol und nicht in Kalilauge. Aus Benzol oder Chloroform erscheint es in grofsen Krystallen, die dem triklinen System anzugehören scheinen. Das Cantharen, welches behufs der Reinigung über Kalium rectificirt wurde, zeigt ein grofses Absorptionsvermögen für Sauerstoff; bei der Oxydation mittelst verdünnter Salpetersäure liefert es anfangs *o-Toluylsäure*, später (bei längerem Kochen) *Phtalsäure*, welche letztere sich übrigens auch, wie ein besonderer Versuch lehrte, aus *o-Xylol* und *o-Toluylsäure* durch die gleiche Behandlung bildete (7). — Durch Uebergiefsen von Cantharidin mit Natronlauge und Erhitzen des festen Rückstandes mit Natronkalk entsteht neben Xylol und anderen ketonartigen Körpern auch *Cantharen*, und erhitzt man ersteres mit Phosphorpentasulfid, so läfst sich ein Destillat

(1) Vgl. JB f. 1870, 699. — (2) JB. f. 1878, 809. — (3) Ber. 1879, 577. — (4) JB. f. 1878, 835. — (5) JB. f. 1877, 800. — (6) JB. f. 1878, 834. — (7) Vgl. JB. f. 1874, 648 u. f. 1873, 624 (Toluylsäure).

von nahezu reinem o-Xylol erhalten. Diesen Versuchen zufolge gehören die Cantharidinderivate der sogenannten Orthoreihe an.

C. Friedel, J. M. Crafts und E. Ador (1) erhielten mit Hülfe von Aluminiumchlorid einige Substitutionsproducte des *Durols*. *Durylbenzoyl* $C_6H(CH_3)_4$-CO . C_6H_5 entsteht durch Zusammenbringen eines Ueberschusses von Benzoylchlorid mit Durol (85 g) in der Wärme unter allmählicher Hinzufügung von (100 g) Aluminiumchlorid, so dafs die Reactionstemperatur sich bis auf 120° steigert. Das Einwirkungsproduct wird durch Eingiefsen in Wasser, Behandeln der im festen Zustande sich ausscheidenden Masse mit verdünntem Natron, Auflösen in Toluol und Destillation gereinigt. Das zwischen 343 und 343,5° übergehende Product stellt den neuen Körper vor, welcher bei 119° schmilzt und bei 117,2° wieder erstarrt. Durch schmelzendes Kali zersetzt er sich in Benzoësäure und Durol. Bei der Oxydation mit Permanganat in essigs. Lösung verbrennt es fast vollständig. Die Behandlung des Körpers mit Schwefelsäure und Salpetersäure ergab keine glatten Resultate, während die Einwirkung von Brom verschiedene Umsetzungsproducte bildete. Läfst man in kleinen Antheilen gepulvertes Durylbenzoyl in Brom fallen, destillirt sodann nach der Einwirkung das überschüssige letztere ab und krystallisirt den Rückstand aus Alkohol um, so erhält man der Hauptsache nach *Dibromdurol* (Schmelzpunkt 202 bis 203°) neben Benzoylbromid. Aufserdem scheiden sich aus der alkoholischen Mutterlauge Nadeln, wahrscheinlich eines Substitutionsproductes des Durylbenzoyls ab und endlich ein Oel, aus welchem durch Bromirung der Körper $C_{17}H_{13}Br_5O$ gewonnen wurde, der in kochendem Alkohol beinahe unlösliche, bei 224 bis 225° schmelzende Nadeln bildet. — Neben dem Monoderivat bildet sich bei der Reaction zugleich das *Duryldibenzoyl* $C_6(CH_3)_4$=(CO . $C_6H_5)_2$, welches sich in kochendem Alkohol fast nicht, hingegen in Benzol löst und daraus in kleinen Prismen vom Schmelzpunkt 269 bis 270° krystallisirt. Es läfst sich sublimiren, zersetzt sich indefs bei seinem Siedepunkt (oberhalb 380°) partiell

(1) Compt. rend. 88, 880; Arch. ph. nat. [3] 2, 69.

unter Abgabe von Wasser. Es entsteht auch leicht aus dem Durylbenzoyl mittelst Benzoylchlorid und Aluminiumchlorid bei 150°. — Durch Jodwasserstoff erfährt das Durylbenzoyl eine Reduction zu dem *Durylbenzyl* $C_6H(CH_3)_4 . CH_2 . C_6H_5$. Man stellt dasselbe dar durch Erhitzen des Ketons (5 g) mit Jodwasserstoff (6 g bei 127° siedender Säure) und Phosphor (1,2 g) während neun Stunden auf 200 bis 240° in einem verschlossenen Rohr. Das Rohproduct reinigt man nach dem Eingiefsen in Wasser durch Sublimation aus dem Wasserbade in einem Kohlensäurestrom und sodann durch Behandeln des nicht flüchtigen Rückstandes mit Natrium bei 60°; endlich wird es aus Alkohol umkrystallisirt. Der neue Körper bildet Nadeln vom Schmelzpunkt 60,5° und Siedepunkt gegen 310°. Die flüchtigen bei der Sublimation gewonnenen Producte schliefsen zwei Verbindungen ein, von denen die eine nach der Behandlung mit Natrium bei 85°, die andere bei 60° schmilzt.

M. Bielefeldt (1) hat einige Derivate des von Jannasch (2) beschriebenen *Isodurols (β-Tetramethylbenzol)* dargestellt. Den Siedepunkt desselben fand Er zwischen 195 bis 197°; schüttelt man es mit dem doppelten Volum rauchender Schwefelsäure unter Erwärmen, so entsteht *Isodurolsulfosäure*, die mittelst des Bleisalzes gereinigt werden kann. Sie bildet Blättchen oder Tafeln, die mit Krystallwasser krystallisiren und darin etwas unter 100° schmelzen. Das *Bleisalz* $[C_6H(CH_3)_4SO_3]_2Pb, 3 H_2O$ erscheint in breiten perlmutterglänzenden, das *Kupfersalz* $[C_6H(CH_3)_4SO_3]_2Cu$ in blaugrün gefärbten Nadeln, das *Silbersalz* krystallisirt in Tafeln, die in wässeriger Lösung zersetzlich sind, das *Baryumsalz* $[C_6H(CH_3)_4SO_3]_2Ba$ in Nadeln, das *Strontiumsalz* $[C_6H(CH_3)_4SO_3]_2Sr, 9 H_2O$ in permutterglänzenden Blättern, das *Calciumsalz* $[C_6H(CH_3)_4SO_3]_2Ca, 3 H_2O$ in büschelförmig vereinigten Nadeln, das *Kaliumsalz* $C_6H(CH_3)_4SO_3K, H_2O$ in zugespitzten Nadeln, das *Natriumsalz* $C_6H(CH_3)_4SO_3Na, {}^1/_2 H_2O$ in rhombischen, das *Kobaltsalz* $[C_6H(CH_3)_4SO_3]_2Co, 7^1/_2 H_2O$ in schwach roth gefärbten, vierseitigen dünnen Tafeln.—Wird Isodurol

(1) Ann. Chem. **198**, 380. — (2) JB. f. 1875, 389.

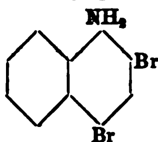
während zwei Tage mit verdünnter Salpetersäure (1 : 4) gekocht, so erhält man zwei neue *Trimethylbenzoësäuren*, isomer mit der Durylsäure (1). Die Trennung geschieht mittelst der Calciumsalze, beziehungsweise Kochen mit Doppelspathpulver. Beim Eindampfen der Lösung krystallisirt zuerst das *α-Isoduryls. Calcium* $(C_{10}H_{11}O_2)_2Ca$, $5H_2O$ aus, ein in feinen Nadeln krystallisirendes Salz. Die hieraus abgeschiedene freie *α-Isodurylsäure* schmilzt bei 215°, läfst sich in schönen zolllangen glänzenden Nadeln sublimiren und ist in Wasser, selbst heifsem, schwer, leichter in heifsem Benzol, Alkohol und Aether löslich, aus welchem letzteren sie sich in grofsen monoklinen, stark lichtbrechenden Krystallen ausscheidet. Sie ist mit Wasserdämpfen flüchtig. Das *Baryumsalz* $(C_{10}H_{11}O_2)_2Ba$, $4H_2O$ bildet kleine Nadeln, das *Strontiumsalz* $(C_{10}H_{11}O_2)_2Sr$, $5H_2O$ lange feine seideglänzende Nadelbüschel. — *β-Isodurylsäure* unterscheidet sich durch ihren niederen Schmelzpunkt (120 bis 123°) und leichtere Löslichkeit von der α-Säure. Das *Calciumsalz* $(C_{10}H_{11}O_2)_2Ca$, $2H_2O$ bildet glänzende kleine Nadeln.

H. Aschenbrandt (2) hat einige Derivate des *p-Diäthylbenzols* (3) beschrieben. Dieses wurde aus *p-Dibrombenzol* (4) nach der gebräuchlichen Synthese mittelst Jodäthyl und Natrium dargestellt. Es bildet eine bei 181 bis 182° siedende cymolartig riechende Flüssigkeit. Durch Behandeln mit Schwefelsäure entsteht daraus *p-Diäthylbenzolmonosulfosäure*, die aus dem Bleisalz abgeschieden eine nicht zum Krystallisiren zu bringende dickliche Flüssigkeit darstellt, deren *Salze* dagegen durchweg in schönen grofsen Krystallen erscheinen. — *Mononitro-p-äthylbenzoësäure* wird durch Eintragen von Aethylbenzoësäure (5) aus p-Diäthylbenzol in kalt gehaltene rauchende Salpetersäure und mehrstündiges Stehenlassen der Lösung gewonnen. Nach dem Ausfällen und Waschen mit Wasser krystallisirt man sie aus diesem durch Kochen damit um; sie bildet feine lange, bei 156° schmelzende Nadeln, welche auch als Nebenproduct bei der Bereitung der Aethylbenzoësäure aus Diäthylbenzol entstehen, wahr-

(1) JB. f. 1870, 700 (Cumylsäure). — (2) Ber. 1879, 1303. — (3) JB. f. 1867, 609. — (4) JB. f. 1875, 304. — (5) JB. f. 1867, 610.

scheinlich neben einer *Dinitro-p-äthylbenzoësäure.* In heifsem Wasser, Alkohol, Aether, Benzol und Chloroform ist die Mononitro-p-äthylbenzoësäure leicht löslich; das *Baryumsalz* $(C_9H_8O_4N)_2Ba$, $4H_2O$ krystallisirt in kleinen glänzenden, in Wasser ziemlich schwer löslichen Nadeln, das *Calciumsalz* (mit 2 Mol. Wasser) in breiten, büschelförmig vereinigten Nadeln, das *Strontiumsalz* (mit 4 Mol. Wasser) in perlmutterglänzenden, gelblich gefärbten, in Wasser wie das vorige schwer löslichen Blättern, das *Natriumsalz* $(C_9H_8O_4N)Na$, $2H_2O$ in grofsen glänzenden, in Wasser leicht löslichen Blättern. — Das früher von Fittig und König (1) beschriebene Diäthylbenzol ist nach Aschenbrandt ein Gemisch aus o- und p-Diäthylbenzol.

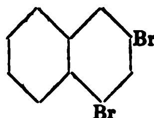
Raphael Meldola (2) berichtet über einige *Di-* und *Triderivate* des *Naphtalins.* — *α-β-Dibromnaphtylamin* entsteht durch Erhitzen des beschriebenen und durch Umkrystallisiren aus einem Gemisch von Benzol und Petroleum gereinigten Acetylderivats (3) mit Natronlauge während 5 bis 6 Stunden auf 140 bis 150°. Es krystallisirt in grofsen weifslichen, in den gebräuchlichen Lösungsmitteln leicht löslichen, bei 118 bis 119° schmelzenden Nadeln. Mit verdünnter Salpetersäure behandelt, liefert es *Phtalsäure,* auf Grund dessen Derselbe dem Dibromnaphtalin mit Berücksichtigung der Untersuchungen von Liebermann (4) und Rother (5) die folgende Constitutionsformel (im Sinne der Benzolhypothese) giebt :



α-β-Dibromnaphtalin bildet sich aus dem Dibromnaphtylamin mittelst salpetriger Säure in durch concentrirte Schwefelsäure bewirkte Lösung und Eintragen der entstandenen Diazoverbindung in kochenden Alkohol. Aus der nach dem Verdampfen des Rohproducts anfänglich erhaltenen theerartigen Masse lassen sich durch Umkrystallisiren aus verdünntem Alkohol schöne

(1) JB. f. 1867, 609. — (2) Ber. 1879, 1961. — (3) JB. f. 1878, 474. — (4) JB. f. 1876, 403. — (5) JB. f. 1871, 717.

weifse Nadeln vom Schmelzpunkt 64° erhalten. Dem neuen Körper giebt Meldola die Formel (1) :



Bei der Oxydation des Natriumsalzes von *α-Bromnaphtalinsulfosäure* (2) durch Kaliumpermanganat derart, dafs nach der Oxydation der Ueberschufs des letzteren durch Eisensalz weggenommen wurde, erhielt Derselbe Phtalsäure und nimmt daher an, dafs in der Sulfosäure die Sulfogruppe mit dem Brom in Parastellung und zwar in dem gleichen Benzolrest der zwei im Naphtalinkörper angenommenen sich befinde. Das Schmelzen des Bromnaphtalinsulfos. Natriums mit Natron führte zu keinem bemerkenswerthen Resultat.

C. Bodewig (3) beschreibt die Krystalle von aus Aether gewonnener *Naphtalin-Pikrinsäure* $C_{10}H_8 . C_6H_2(NO_2)_3OH$. Dieselben sind monosymmetrisch mit dem Axenverhältnifs a : b : c = 2,3552 : 1 : 4,1458; β = 83°40′ und den Formen : c = 0P (001), r = —P∞(101), d = +P∞(1̄01), p = ∞P (110). Beobachtete Winkel : p : p [(110) : (1̄10)] = 46°16′; p : d [(110) : (101)] = 70°20′; p : r [(110) : (101)] = 69°42′. Eine Spaltbarkeit ist nicht nachweisbar; die Auslöschungen sind parallel der Kante d : r; die Krystalle sind hellgelb, verlängert in der Richtung der Axe b.

Die Abhandlung von Le Bel und H. Greene über *Hexamethylbenzol* (4) ist auch in ein deutsches Journal (5) übergegangen.

W. Smith (6) giebt eine leichte Methode zur Bereitung von *Diphenyl* (7), darin bestehend, dafs Er eine Mischung von 62,4 g *Benzol* mit 52 g Zinntetrachlorid tropfenweise in ein auf Rothgluth gebrachtes Rohr fallen läfst.

Von C. Bodewig (8) ist das *Diphenyl* (C_6H_5-C_6H_5) krystallographisch gemessen worden. Dasselbe zeigt farblose tafelförmige monosymmetrische Krystalle, deren ebener Winkel der

(1) Vgl. Jolin, JB. f. 1877, 412. — (2) JB. f. 1869, 476. — (3) Zeitschr. Kryst. **3**, 411. — (4) JB. f. 1878, 388. — (5) J. pr. Chem. [2] **19**, 336. — (6) Chem. News **39**, 268. — (7) JB. f. 1876, 416. — (8) Zeitschr. Kryst. **3**, 411.

Basis etwa 90°30′ beträgt und deren Symmetrieebene den spitzen Winkel des Prismas halbirt.

R. Fittig und H. Liepmann (1) haben die von Fittig und Gebhard (2) ausgeführten Untersuchungen über die Derivate des *Fluorens* ausführlicher mitgetheilt und ist dieſsbezüglich noch folgendes dem früheren hinzuzufügen. *Diphenylenketoncarbonsäure* geht durch Natriumamalgam in wässeriger Suspension in eine der Fluorencarbonsäure (3) isomere Säure über, welche Sie mit *Fluorensäure* bezeichnen. Bei ihrer Bereitung hat man zweckmäſsig das gebildete überschüssige Natriumhydroxyd durch Salzsäure abzustumpfen; sie wird sodann mittelst dieser ausgefällt und durch das Baryumsalz gereinigt. Dieselbe ist in siedendem Wasser nur spurenweise, in heiſsem Alkohol leicht, in kaltem weniger löslich. Das *Baryumsalz* $(C_{14}H_9O_2)_2Ba$, $3H_2O$ krystallisirt in farblosen Blättchen von prächtigen Interferenzfarben, das *Calciumsalz* $(C_{14}H_9O_2)_2Ca$, $2^1/_2 H_2O$ in weiſsen Nadeln, es ist wie jenes in Wasser schwer löslich. Der *Aethyläther* $(C_6H_4 . CH_2)$=C_6H_3-$CO_2 . C_2H_5$, mittelst Salzsäure und Alkohol bereitet, mit Wasser ausgefällt und aus Alkohol umkrystallisirt, bildet erst allmählich erstarrende, bei 53,5° schmelzende Prismen. — Erhitzt man die Fluorensäure mit dem gleichen Gewicht Aetzkalk, so erhält man ohne Kohleabscheidung ein Destillat von *Fluoren*; erwärmt man sie am Rückfluſskühler mit Chromsäuregemisch (1 Thl. Säure, 5 Thl. Kaliumdichromat, 7,5 Thl. concentrirte Schwefelsäure und das dreifache Volum der letzteren an Wasser), so gelingt es nicht, daraus eine organische Säure auſser unveränderter Fluorensäure abzuscheiden und ist es wahrscheinlich, daſs sie hierdurch völlig verbrannt wird. Uebermangans. Kalium in alkalischer Lösung führt sie indeſs in Diphenylenketoncarbonsäure wieder über. — Diese letztere giebt beim Erwärmen mit concentrirter rauchender Salpetersäure *Mononitrodiphenylenketoncarbonsäure*, welche durch das Baryumsalz gereinigt aus absolutem Alkohol in goldgelb gefärbten, bei

(1) Ann. Chem. 200, 1. — (2) JB. f. 1877, 890; f. 1878, 399. — (3) Friedländer, JB. f. 1877, 805.

245 bis 246° schmelzenden, in Wasser nicht, in Alkohol leichter, leicht in Eisessig löslichen Nadeln krystallisirt. — Auch über die *Isodiphensäure* (1) berichten Fittig und Liepmann ausführlicher. Dieselbe bildet mittelst Methylalkohol und concentrirter Schwefelsäure (zu gleichen Volumen) den *Methyläther* $C_{12}H_8(CO_2CH_3)_2$, welcher bei 69,5° schmelzende, dem asymmetrischen System angehörende Krystalle bildet. Das Axenverhältnifs ist nach den Messungen von Calderon a : b : c = 0,9368 : 1 : 0,5634. Beobachtete Formen a = $\infty\bar{P}\infty$(100); b = $\infty P\infty$(010); c = 0P(001); m = $^7/_9 P\infty$(790); o = P($\bar{1}\bar{1}1$). Winkel (100):(001) = 59°91′; (0$\bar{1}$0):(100) = 71°30′; (0$\bar{1}$0):(001) = 97°44′; (0$\bar{1}$0):($\bar{1}\bar{1}$1) = 76°48′; ($\bar{1}$00):($\bar{1}\bar{1}$1) = 84°48′. Axenwinkel α = 111°13′, β = 125°50′, γ = 63°9′. Durch Oxydation mit Chromsäuregemisch wird die Isodiphensäure in Isophtalsäure verwandelt, ein wesentlich unterschiedliches Verhalten von der Diphensäure (2).

E. Ador und A. A. Rilliet (3) erhielten durch Reduction von *Dimethylbenzophenon* (Schmelzp. 92°, dargestellt durch Einwirkung von Phosgen und Aluminiumchlorid auf Toluol) mit Jodwasserstoffsäure und Phosphor das *Ditolylmethan* von Weiler (4). Dasselbe siedete bei 285,5 bis 286,5° und wurde nach mehrmaliger Destillation in dünnen langen Prismen erhalten, welche aus Alkohol umkrystallisirt bei 22 bis 23° schmolzen.

C. Loring-Jackson und J. Fleming White (5) haben eine neue Synthese des *Anthracens* (6) bewirkt, welche im Sinne der geläufigen Ansichten über seine Constitution beweist, dafs im Anthracen die zwei Kohlenstoffatome mit beiden Benzolkernen in der Orthostellung verbunden sind. Zu dem Ende erwärmt man Natrium in Scheiben mit o-Brombenzylbromid, welches mit Aether verdünnt wurde, gelinde, wonach unter heftiger Reaction ein Product entsteht, das nach dem Abdestilliren des Aethers eine zähe Masse darstellt. Durch Destillation

(1) JB. f. 1878, 400. — (2) JB. f. 1878, 813. — (3) Ber. 1879, 2302. — (4) JB. f. 1874, 425. — (5) Ber. 1879, 1965. — (6) JB. f. 1874, 422 (Anthracen) und 541 (Oxyanthrachinone).

mit Wasserdampf erhält man aus demselben zunächst ein allmählich erstarrendes und sodann bei 51° schmelzendes Oel, einen pechartigen Rückstand und eine in gröfster Menge vorhandene, im Kühlrohr sich ansammelnde weifse Masse, welche nach der Sublimation bei 180° etwa schmilzt. Nach Behandeln dieser Substanz (Gemisch von Anthracen und Anthracendihydrür?) mit Schwefelsäure auf dem Wasserbade läfst sich indefs daraus leicht reines Anthracen gewinnen.

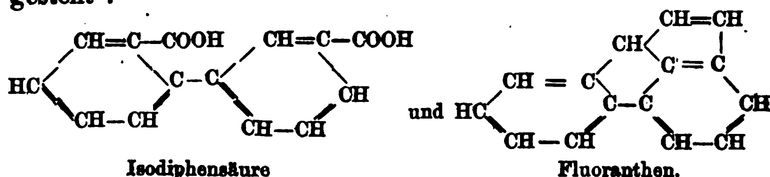
G. Schultz (1) hat Seine (2) zum Theil in Gemeinschaft mit Japp ausgeführten Untersuchungen über die Constitution des *Phenanthrens* zu einer ausführlichen Abhandlung vereinigt. Nachzutragen ist folgendes. Durch Behandeln von o-Chlorbenzoësäureäther mit Natrium, wobei die Bildung von Diphensäureäther zu erhoffen war, entstand nur *Salicylsäure*. — Die Einwirkung von Phosphorpentasulfid auf Phenanthrenchinon lieferte keine glatten Umsetzungsproducte. — Die aus Dinitrophenanthrenchinon erhaltene *Dinitrodiphensäure* (3) ist nicht allein mit der direct dargestellten Dinitrodiphensäure (4), sondern auch mit der Säure nach Griefs (5) identisch. Sowohl die betreffenden Dijoddiphensäuren zeigten die gleichen Eigenschaften, als auch verhielten sich die Diamidodiphensäuren in ihren Eigenschaften unter sich und bei Erhitzen mit Kalk völlig gleich. Sie lieferten bei der letzteren Reaction neben dem Hauptproduct *Benzidin* sämmtlich eine isomere, bei 157° schmelzende Base (6).

Nach Mittheilungen von R. D. Silva (7) entsteht *Diphenylpropan* $C_3H_6(C_6H_5)_2$ nach der Reaction von Friedel und Crafts (8) mittelst *Propylenchlorür* und Benzol bei Gegenwart von Aluminiumchlorid. Das Product ist ein zwischen 277 und 279° (760 mm) siedender, in Wasser nicht, in Alkohol, Aether und Schwefelkohlenstoff löslicher Körper vom spec. Gewicht

(1) Ann. Chem. 196, 1. — (2) JB. f. 1877, 809; f. 1878, 396. — (3) Struve, JB. f. 1877, 808. — (4) Hummel, JB. f. 1878, 813. — (5) JB. f. 1878, 396. — (6) Struve, JB. f. 1877, 808. — (7) Compt. rend. 89, 606. — (8) JB. f. 1877, 320.

0,9956 bei 0° und 0,9205 bei 100°; es entsteht auch durch Einwirkung von *Allylchlorid* auf Benzol bei Gegenwart von Aluminiumchlorid, statt des vermutheten Allylbenzols. — Derselbe erhielt durch Einwirkung von Aethylenchlorür und Aluminiumchlorid auf Benzol einen Körper, der sich durchaus identisch mit *Dibenzyl* erwies.

R. Fittig und H. Liepmann (1) erhielten durch Oxydation von *Isodiphensäure* (2) mit Chromsäuremischung (1 Thl. Säure, 10 Thl. Dichromat, 20 Thl. concentrirte Schwefelsäure und das dreifache Volum Wasser) unter starker Kohlensäureentbindung *Isophtalsäure* in fast quantitativer Ausbeute. Hierdurch ist die Constitution der Isodiphensäure und mithin im Sinne der Benzolhypothese auch diejenige des *Fluoranthens* festgestellt:



Isodiphensäure Fluoranthen.

Mittelst der Synthese von Friedel und Crafts (3) hat Amory Austin (4) aus Amylchlorid (250 ccm), Benzol (750 ccm) und Aluminiumchlorid (50 g) das *Diamylbenzol* $C_6H_4(C_5H_{11})_2$ erhalten. Man fügt zu dem Gemisch von Benzol und Chloraluminium allmählich das Amylchlorid hinzu, welches erstere im Wasserbade auf 85° erhalten wird, und läfst einige Tage einwirken. Der neue Körper bildet nach der Reinigung durch Destillation über Natrium eine Flüssigkeit vom Siedepunkt 265 bis 270°, angenehmem Geruch und terpentinartigem Geschmack, welche bis —20° nicht erstarrt und dessen spec. Gewicht 0,8868 bei 0° beträgt. In Wasser ist er nicht, leicht löslich aber in Alkohol, Aether und Benzol.

W. Smith (5) macht eine kurze Mittheilung über *Phenyl-*

(1) Ber. 1879, 163. — (2) JB. f. 1878, 400. — (3) JB. f. 1877, 320. — (4) Bull. soc. chim. [2] **32**, 12. — (5) Ber. 1879, 1396, 2049; Chem. News **40**, 3, 70.

naphtalin $C_{10}H_7\text{-}C_6H_5$, welches gewonnen wird beim Hindurchleiten eines Gemisches von Bromnaphtalin und Benzol durch ein rothglühendes Rohr bei Gegenwart von Bimsstein, neben Naphtalin, Diphenyl und *Isodinaphtyl.* Die Substanzen werden von einander durch fractionirte Destillation getrennt und der neue Körper wird durch Auskrystallisiren aus Alkohol gereinigt, wobei verunreinigendes Isodinaphtyl zurückbleibt. Operirt man mit einem Gemische von Brombenzol und Naphtalin und nimmt letzteres im Ueberschusse, so läfst sich eine leidlich grofse Ausbeute an Phenylnaphtalin gewinnen. Dasselbe besitzt nach der Dampfdichte die angegebene Formel, schmilzt bei 95° und sublimirt in schön blau fluorescirenden Blättchen.

G. Schultz (1) zeigte, dafs die von Struve (2) erhaltene *Diamidodiphensäure* mit der von Griefs dargestellten (3) völlig identisch, mithin Di-m-amidodiphensäure sei. Die Vergleiche wurden mit der reinen Säure, dem Dijodderivat und mittelst der Ueberführung in Benzidin (durch Kalk) dem *Diamidofluoren* sowie Fluoren (durch salpetrige Säure) erwiesen. Es erscheint demzufolge das *Phenanthren,* von welchem die Diamidodiphensäure sich herleitet, als *Di-o-diphenylenacetylen* und diese als *Di-p-amidodi-o-carboxyldiphenyl.*

C. Gräbe und H. Bungener (4) haben eine Synthese des *Chrysens* (5) mittelst *Benzylnaphtylketon* $C_6H_5 . CH_2 . CO . C_{10}H_7$ ausgeführt. Dieses wurde zu dem Ende durch Eintragen von Aluminiumchlorid in ein Gemenge gleicher Mol. Phenylessigsäurechlorid und Naphtalin (bis keine Einwirkung mehr stattfand) gewonnen und durch Behandeln des theerartigen Rohproducts mit Wasser, Ausschütteln mit Aether, Waschen der ätherischen Lösung mit Natronlauge, Ausziehen des Rückstandes dieser Lösung mit grofsen Mengen kalten Alkohols (welcher eine schmierige Masse zurückliefs) und Umkrystallisiren des Gelösten aus Alkohol gereinigt. Das Benzylnaphtylketon bildet tafelförmige, bei 57° schmelzende Krystalle, die sich leicht in Aether

(1) Ber. 1879, 235. — (2) JB. f. 1877, 803. — (3) JB. f. 1878, 396. — (4) Ber. 1879, 1078. — (5) JB. f. 1870, 572; f. 1874, 438.

und Alkohol lösen. Durch Jodwasserstoff und Phosphor bei 150 bis 160° geht er in den Kohlenwasserstoff $C_6H_5.CH_2.CH_2.C_{10}H_7$ über, welcher im rohen Zustande durch ein rothglühendes Rohr geleitet, Krystalle absetzte, die sich nach der Reinigung durch Schwefelkohlenstoff und Alkohol als *Chrysen* erwiesen.

W a t s o n S m i t h (1) hat die *Dampfdichten* der zwei isomeren *Dinaphtyle* (2) in Uebereinstimmung mit der Formel $C_{10}H_7$-$C_{10}H_7$ zu 8,7 gefunden. — Aufserdem bespricht D e r s e l b e (1) die Bildungsweisen der Dinaphtyle und führt einige Reactionen von *Naphtalin* gegen organische Körper in der Gluthitze an, ohne bemerkenswerthe Resultate zu bringen.

D e r s e l b e (3) erhielt durch erschöpfende Chlorirung (4) des *Isodinaphtyls* (5) mittelst Antimonpentachlorid und Chlor nur *Perchlorbenzol*, ohne dafs zu gleicher Zeit Perchlordiphenyl entstanden wäre. Die Chlorirung geschah der Art, dafs das Gemisch von Isodinaphtyl und Antimonpentachlorid auf 150° im Rohr erwärmt, nach dem Oeffnen Chlor hinzugeleitet, auf 250° erwärmt, wiederum nach dem Oeffnen des Rohrs und Hinzuleiten von Chlor auf 350° und endlich auf 400° erwärmt wurde.

Halogenverbindungen der Fettreihe.

G. N i e d e r i s t (6) hat in einer weiteren (7) Untersuchung über die Einwirkung der *Haloïd*verbindungen von *Alkoholradicalen* gegen Wasser folgende Resultate erhalten : *Methyljodid* wurde auf dem Wasserbade in einem verschlossenen Gefäfs leicht zu Jodwasserstoff und *Methylalkohol* zerlegt; *Allyljodid* bildete in analoger Weise *Allylalkohol; Hexyljodid* (8) aus Mannit (9) gab ebenfalls nach 64 stündigem Kochen am Rück-

(1) Ber. 1879, 856, 499 (Corresp.). — (2) Vgl. JB. f. 1877, 391. — (3) Ber. 1879, 2181; Chem. News 40, 95. — (4) Vgl. K r a f f t u. M e r z, JB. f. 1875, 245. — (5) JB. f. 1870, 569. — (6) Ann. Chem. 196, 349. — (7) JB. f. 1877, 397. — (8) E r l e n m e y e r u. W a n k l y n, JB. f. 1861, 781. — (9) JB. f. 1878, 415.

flufskühler *Hexylalkohol*; *Benzylchlorid* lieferte im verschlossenen Rohr bei 100 bis 110° (50 Stunden) erhitzt *Benzylalkohol*. — *Aethylenbromür* verwandelte sich durch Erhitzen mit der 26 fachen Menge Wassers auf dem Wasserbade in verschlossenen Gefäfsen (Champagnerflaschen) reichlich in *Glycol*, wonach erhellt, dafs die bei früheren Methoden (1) gemachten Zusätze (Kaliumcarbonat, Bleioxyd) unwesentlich für den Gang der Reaction sind. Aus *Propylenbromür* wurde entgegengesetzt den Beobachtungen von Linnemann (2) und Eltekow (3) aufser Aceton auch *Propylenglycol* mittelst Kochen am Rückflufskühler (2$^1/_4$ l Wasser auf 62,6 g Glycol) und zwar zu 43 Proc. der theoretischen Ausbeute gewonnen. Das verwendete Propylenbromür wurde nach einer von Gladstone und Tribe (4) angegebenen Methode aus Jodallyl, Alkohol und Zink dargestellt. Käufliches *Amylenglycol* endlich zerlegte sich durch Kochen mit Wasser am Rückflufskühler (25,4 g bei 67 bis 70° siedendes Bromid mit $^3/_4$ l Wasser) unter Bildung von der Verbindung $C_5H_{10}O$, wahrscheinlich *Amylenoxyd* (5).

W. Städel (6) hat die zum Theil von Ihm (7), zum Theil von J. Denzel (8) ausgeführten Untersuchungen über die *Halogensubstitutionsproducte* des *Aethans* zu einer gröfseren Abhandlung vereinigt. Einiges daraus ist, weil es in den früheren Jahrgängen des JB. nicht angeführt ist, hier nachzutragen. Durch Einwirkung von Chlor auf *Dichloräthylchlorid* (9) entsteht neben anderen Producten bei 127,5° siedendes *Dichloräthylenchlorid* $C_2H_2Cl_4$ (10).

R. Anschütz (11) gelangte durch Wiederholung der Versuche von Bourgoin (12) über die Einwirkung von Brom auf

(1) Zeller u. Hüfner, JB. f. 1874, 322; Lietzenmeyer, JB. f. 1876, 339; Stempnewsky, JB. f. 1878, 522; Eltekow (Jeltekow), JB. f. 1878, 301. — (2) JB. f. 1872, 315. — (3) JB. f. 1878, 301. — (4) Chem. Soc. J. [2] 12, 208. — (5) Bauer, JB. f. 1860, 451. — (6) Ann. Chem. 195, 180. — (7) JB. f. 1871, 333; f. 1878, 320; f. 1878, 36. — (8) JB. f. 1878, 409. — (9) JB. f. 1871, 333. — (10) Vgl. JB. f. 1870, 425 und JB. f. 1869, 335. — (11) Ber. 1879, 2073. — (12) JB. f. 1878, 567; f. 1874, 598.

Dibrombernsteinsäure zu der Ueberzeugung, dafs das von diesem beschriebene *Tetrabromäthan* (1) sich dabei nicht bilde, sondern dafs das Reactionsproduct *Perbromäthylen* sei; das andere früher beschriebene Tetrabromäthan, *Acetylentetrabromid* (2) ist dagegen nach Ihm ein wohlcharakterisirtes chemisches Individuum. Bei 36 mm Druck siedet dasselbe zwischen 137 und 137,2° und erstarrt es nicht bei — 24°, sein spec. Gewicht ist 2,9517 bei 17,5°. Derselbe Körper läfst sich aus dem von Sabanejeff (3) dargestellten *Acetylendibromid* (Dibromäthylen), welches nach Anschütz bei 110 bis 111° siedet, erhalten und zwar durch Einwirkung von der berechneten Menge Brom. Dieses Tetrabromid zeigte das spec. Gewicht 2,9469 bei 17,5° und den Siedepunkt 139 bis 139,2° bei 41 mm Druck. Dem in Rede stehenden Acetylendibromid schreibt Derselbe die symmetrische Structur CHBr=CHBr (4) und dem anderen von Reboul (5) erhaltenen Körper *(Dibromäthylen)* die unsymmetrische $CH_2=CBr_2$ (Siedepunkt 91°) zu. — Durch Erhitzen von Acetylentetrabromid mit Brom und Wasser auf 180 bis 185° bildet sich nach Demselben neben wenig Perbromäthan hauptsächlich *Perbromäthylen*, welche Körper sich durch Destillation mit Wasserdampf von einander trennen lassen. — Der Beweis für die Zulässigkeit der Formel CH_2-CBr_2 in Betreff des Dibromäthylens ist auch von E. Demole (6) auf die Weise erbracht worden, dafs Er durch Einwirkung von Benzol auf diesen Körper bei Gegenwart von Aluminiumchlorid (28 g Dibromäthylen vom Siedepunkt 87 bis 92°, 150 g Benzol und 40 bis 50 g Al_2Cl_6) neben einer oberhalb 350° siedenden Substanz hauptsächlich den von Hepp (7) beschriebenen, zwischen 274 bis 276° siedenden Kohlenwasserstoff $CH_2=C=(C_6H_5)_2$ darstellen konnte. Letzterer gab bei der Oxydation mittelst Chromsäure in Eisessig *Benzophenon*.

(1) Vgl. JB. f. 1877, 521. — (2) JB. f. 1862, 444; f. 1875, 266. — (3) JB. f. 1876, 337. — (4) Tawildarow, JB. f. 1875, 268. — (5) JB. f. 1862, 443; vgl. auch die JB. f. 1878, 411 (Demole) erwähnte Abhandlung. — (6) Ber. 1879, 2245; Bull. soc. chim. [2] 32, 547; Compt. rend. 89, 905. — (7) JB. f. 1878, 877.

J. Denzel (1) hat über die *Chlorbrom-* und *Brom*substitutionsproducte des *Aethylens* (2) an einer anderen Stelle etwas ausführlicher berichtet; aufserdem giebt Er (3) eine Zusammenstellung der Siedepunkte der Chlorbrom- und Bromsubstitutionsproducte des Aethans und Aethylens. — Derselbe (4) beschreibt ferner noch folgende Verbindungen : *Chlorpentabromäthan* $C_2Cl\text{-}Br_5$ entsteht aus Chlortri- und Chlortetrabromäthan mittelst Brom; es krystallisirt aus Schwefelkohlenstoff in bei 170° unter Zersetzung schmelzenden Krystallen. — *a-Dichlortetrabromäthan* $CBr_2\text{-}CBrCl_2$, welches als Nebenproduct bei der Bereitung von Dichlortribromäthan und α-Dichlordibromäthan entsteht, bildet farblose, bei 180° gleichfalls unter Zersetzung schmelzende Krystalle. — *Tetrabromäthan,* aus β-Tribromäthan mit Brom bereitet, ist eine bei 195 bis 197° unter 300 mm und bei 225 bis 227° unter 732 mm Druck siedende Flüssigkeit. — *Pentabromäthan* C_2HBr_5, das sich neben der vorigen Verbindung und Hexabromäthan C_2Br_6 bildet, erscheint in farblosen, bei 54° schmelzenden, bei 210° unter 300 mm Druck mit Zersetzung siedenden Krystallen. — *Chlortribromäthylen* C_2ClBr_3 aus Chlortetrabromäthan schmilzt bei 34° und siedet bei 203 bis 205° unter 734 mm Druck.

A. Kekulé und H. Schrötter (5) haben mittelst Aluminiumbromid durch Erhitzen am Rückflufskühler (Normal-) *Propylbromid* in *Isopropylbromid* verwandeln können.

E. Erlenmeyer (6) hat in Gemeinschaft mit A. Kayser und F. Fischer die Darstellung des *Trimethylenbromürs* (7) einer besonderen Prüfung unterworfen. Nach, selbst der neuesten, der Methode von Reboul (8) bildet sich der Körper in so geringer Menge, dafs sie sich zur Darstellung nicht eignet; auch die von Julie Lermontoff angegebene ist wegen der

(1) Ann. Chem. **195**, 205. — (2) JB. f. 1878, 410. — (3) Ann. Chem. **195**, 210. — (4) Ber. 1879, 2207. — (5) Ber. 1879, 2279. — (6) Ann. Chem. **199**, 169. — (7) Germont, JB. f. 1871, 407; Reboul, JB. f. 1872, 318; Julie Lermontoff, JB. f. 1876, 342. — (8) Siehe die JB. f. 1878, 372 erwähnte Abhandlung.

dabei stattfindenden Bildung des isomeren Propylenbromürs nicht sehr geeignet, und gleichfalls ist das von Bogomolez (1) eingehaltene Verfahren aus denselben Gründen nicht zweckmäfsig. Bessere Resultate werden erzielt, wenn man entweder am absteigenden oder aufsteigenden Kühler *Allylbromür* bei der Siedetemperatur mit Bromwasserstoff (das Gasleitungsrohr dazu soll über dem Flüssigkeitsspiegel münden) sättigt beziehungsweise wiederholt in Bromwasserstoffgas destillirt. Es ist dabei wesentlich, dafs das Destillat nach jeder Destillation mehrere Stunden eventuell über Nacht in dem mit Bromwasserstoff gefüllten Apparat verbleibt. Am besten aber operirt man nach einer Modification des Lermontoff'schen Verfahrens folgendermafsen. Man sättigt Allylbromür in zur Hälfte gefüllten, mit fest schliefsendem Stöpsel versehenen Gläsern bei — 16 bis — 19° mit Bromwasserstoff, setzt diese im Dunkeln der Temperatur von 35 bis 40° aus, sättigt nach der Absorption des Gases sofort die Flüssigkeit bei — 16 bis — 19° wieder mit demselben und wiederholt diefs bis zur völligen Umwandlung. Auf diese Weise kann bis zu 100 Proc. Ausbeute an reinem Trimethylenbromür gewonnen werden.

Halogenverbindungen der aromatischen Reihe.

C. Bodewig (2) beschreibt die Krystallform von *Tetrachlorbenzol* (3). Dasselbe ist monoklin; a : b : c = 0,90410 : 1 : 0,36496; $\beta = 80^{\circ}34'$. Formen $\infty P(110)$, $P\infty(101)$, $P\infty(011)$; es bildet farblose langprismatische, an einem Ende ausgebildete Zwillinge nach $\infty P(110)$ und besitzt folgende beobachtete Winkel : (010) : (1$\bar{1}$0) = 83°28', (101) : (011) = 28°12', (110) : (101) = 68°11'.

(1) JB. f. 1878, 415. — (2) Zeitschr. Kryst. 3, 400. — (3) JB. f. 1877, 402.

Derselbe (1) hat das *Benzolhexachlorid* (2) $C_6H_6Cl_6$ gemessen. Es bildet farblose, in der Richtung der Axe ∞P∞ stark verlängerte monokline Krystalle mit dem Axenverhältnifs a : b : c = 0,50800 : 1 : 0,52715 und dem Winkel β = 68°46′. Formen 0P(001), P∞(1̄01), P∞(011), ∞P∞(010), ∞P∞(100). Beobachtete Winkel (100) : (001) = 68°46′, (010) : (011) = 64°38′, (001) : (1̄01) = 57°6′. Spaltbarkeit hauptsächlich nach ∞P∞; Ebene der optischen Axen ist ∞P∞.

C. Wurster und A. Beran (3) erhielten im Gegensatz zu Körner's (4) Angaben nicht Dinitro-, sondern *Mononitrotribrombenzol* $C_6H_2Br_3NO_2$ aus dem symmetrischen (1, 3, 5) Tribrombenzol durch Behandeln mit rother rauchender Salpetersäure von 1,534 spec. Gewicht auf dem Wasserbade. Wird dieses Nitroderivat mit dem 20 fachen eines Gemenges von gleichen Theilen rauchender Salpetersäure und krystallisirter rauchender Schwefelsäure längere Zeit erhitzt, so entsteht daraus das von Körner (5) beschriebene *Tribromdinitrobenzol*, welches sich aus Eisessig umkrystallisiren läfst, keineswegs aber nach Dessen Angabe (6) das *Tribromtrinitrobenzol*, welches selbst durch wiederholte längere Behandlung bei einer Temperatur von 220° mittelst Salpeterschwefelsäure aus dem Dinitroderivat nicht erhalten werden konnte.

R. Panebianco (7) beschreibt die Krystallform von dem *Mononitro*derivat des symmetrischen (8) *Tribrombenzols* (1, 3, 5) und dem *Dinitro*derivat des 1, 2, 4 *Tribrombenzols*. *Mononitrotribrombenzol* ist monoklin und von gelber Farbe. : a : b : c = 0,651845 : 1 : 0,369545; β = 99°46′. Beobachtete Formen (010), (001), (110) (011), (101), (121). Beobachtete Combinationen (001)(101)(110)(011); (001)(101)(110)(011)(121). Winkel (110) : (11̄0) = 65°12′; (011) : (01̄1) = 40°1′20″; (110) : (011) = 71°23′40″. Die Spaltbarkeit ist vollkommen parallel (101),

(1) Zeitschr. Kryst. 3, 401. — (2) JB. f. 1871, 445. — (3) Ber. 1879, 1821. — (4) JB. f. 1875, 317. — (5) Daselbst. — (6) Daselbst. — (7) Gazz. chim. ital. 9, 354. — (8) JB. f. 1875, 317 und diese Seite.

die erste Mittellinie negativ und weicht von der normalen (101) ab. Dispersion horizontal ($\rho < v$). — *Dinitrotribrombenzol* (vom Schmelzpunkt 135,5°) sieht gleichfalls schwefelgelb aus und krystallisirt monoklin. a : b : c = 0,45560 : 1 : 0,45717, α=87°49'40'', β = 67°32', γ = 84°36'15''. Beobachtete Formen (010)(001)(110)($\bar{1}$10)($\bar{1}$11)($\bar{1}\bar{1}$1)(0$\bar{4}$1); Combinationen (010)(001)(110)($\bar{1}$10)($\bar{1}\bar{1}$1); (010)($\bar{1}$10)($\bar{1}$11)($\bar{1}$11)(0$\bar{4}$1); Winkel : (110) : (1$\bar{1}$0) = 45°34', (110) : (001) = 69°12'; (001) : ($\bar{1}$11) = 60°26', (1$\bar{1}$0) : (001) = 69°33', ($\bar{1}$11) : ($\bar{1}$10) = 52°59'50''. Spaltbarkeit vollkommen parallel (001).

Derselbe (1) hat das *m-Monojodnitrobenzol* gemessen. Dasselbe zeigt farblose Krystalle vom monoklinen System. a : b : c = 2,2961 : 1 : 1,1297; β = 104°38'. Beobachtete Combinationen : (100)(001)(110)(101); Winkel : (110) : ($\bar{1}$10) = 48°28'; (100) : (101) = 52°25'; (100) : (001) = 75°22'. Spaltbarkeit vollkommen parallel (100).

C. L. Jackson und A. W. Field (2) haben die Einwirkung von Brom auf *Toluol* bei niederer und höherer Temperatur sorgfältig studirt und dabei das Beilstein'sche Gesetz (3), nach welchem in niederer Temperatur Toluolderivate, in höherer Benzylverbindungen entstehen, bestätigt gefunden; letztere bilden sich namentlich reichlich beim Siedepunkte des Toluols. Die Schnelligkeit der Aufnahme des Broms wächst mit der Temperatur und von den *Monobromtoluolen* nimmt das Paraderivat am leichtesten, das Orthoderivat am schwierigsten Brom auf. — Auch bei Gegenwart von Jod, wenn dieses selbst bis 10 Proc. angewendet wird, bildet sich in der Siedehitze mittelst Brom aus Toluol *Benzylbromid*.

C. L. Jackson und J. F. White (4) beschreiben einige *o-Brombenzylverbindungen*. — *o-Brombenzylalkohol* $C_6H_4Br.CH_2OH$ entsteht durch Einwirkung von wässerigem Ammoniak bei 160° im Rohr oder alkoholischem Kali auf das aus dem o-Bromben-

(1) Gazz. chim. ital. 9, 359. — (2) Am. Acad. Proc. 1879, 202. — (3) JB. f. 1866, 588. — (4) Am. Acad. Proc. 1879, 218.

zylbromid mittelst alkoholischem Natriumacetat erhaltene Acetat oder auch durch Kochen des Bromids mit Wasser während zweier Tage. Der neue Körper bildet nach dem Umkrystallisiren aus heifsem Wasser oder Ligroïn, aus welch letzterem er am besten zu krystallisiren ist, Nadeln, die bei 80° schmelzen, leicht sublimiren und mit Wasserdampf destilliren. Mit Kaliumpermanganat bildet sich daraus *o-Brombenzoësäure*. — *o-Brombenzylcyanid* wird aus dem Bromid mittelst alkoholischem Cyankalium bereitet; es bildet im rohen Zustande ein dunkles Oel. Wird es mit Salzsäure im Rohr auf 130° erhitzt, so verwandelt es sich in *o-Bromalphatoluylsäure* $C_6H_4Br . CH_2COOH$, welche durch das Ammoniumsalz gereinigt weifse Tafeln oder Nadeln bildet, zwischen 102½ und 103° schmilzt und in heifsem Wasser sowie den übrigen gebräuchlichen Lösungsmitteln ziemlich löslich ist. Das *Silbersalz* (aus dem Ammoniumsalz) zeigt weifse kleine Nadeln, das *Calciumsalz* (aus der Säure mittelst Calciumcarbonat) gleichfalls; dieses ist im Wasser sehr leicht und auch in Alkohol löslich. Das *Baryumsalz* ist amorph; mit Kupfersalz, Eisenchlorid, Blei- und Quecksilbersalzen giebt das Ammoniumsalz entsprechende Niederschläge. — *o-Brombenzylsulfocyanat* $C_6H_4Br . CH_2 . SCN$ ist ein in einer Kältemischung nicht erstarrendes Oel. — Durch Einwirkung von alkoholischem Ammoniak auf o-Brombenzylbromid bei 100° während zwei Stunden entstehen *Mono-*, *Di-* und *Tri-o-brombenzylamin*. Letzteres $(C_6H_4BrCH_2)_3N$ scheidet sich in Krystallen aus, die bei 121½ bis 122° nach dem Umkrystallisiren aus Aether schmelzen und ein *Chloroplatinat* $[(C_6H_4BrCH_2)_3NH]_2PtCl_6$ geben, das in Wasser und Aether nicht und sehr wenig in Alkohol löslich ist. Das *Monoamin* $C_6H_4Br . CH_2NH_2$ wird aus dem Filtrat von den Krystallen des Triamins durch Abdampfen zur Trockne, Behandeln des Rückstandes mit Kohlensäure, Ausziehen mit Wasser (wobei das Diamin zurückbleibt), Versetzen des Auszugs mit Natriumhydroxyd und Waschen des ausfallenden Oels gewonnen. Es ist ein farbloses, in Aether lösliches Oel, dessen *Carbonat* weifse, bei 95° schmelzende Krystalle, dessen *Chlorid* bei 208° schmelzende Nadeln bildet, welche beide Verbindungen in Wasser und Alkohol

löslich sind. Das *Chloroplatinat* $(C_6H_4BrCH_2NH_3)_2PtCl_6$ erscheint in orangegelben Nadeln, die in Aether nicht, in Wasser und Alkohol wenig löslich sind. Das *Di-o-brombenzylamin* $(C_6H_4BrCH_2)_2NH$ erstarrt in einer Kältemischung zu bei 36° schmelzenden rhombischen, angenehm riechenden, in Wasser nicht löslichen Nadeln, deren *Chloroplatinat* $[(C_6H_4BrCH_2)_2NH_2]_2PtCl_6$ ein dunkelgelber Niederschlag ist, welcher in Aether nicht, in Alkohol und Wasser sich ziemlich löst. Das *Chlorid* des Körpers schmilzt bei 166°.

C. L. Jackson (1) hat die relative Ersetzbarkeit des *Broms* durch andere Gruppen in den isomeren *Monobrombenzylbromiden* (2) studirt. Er fand die Zersetzbarkeit der Paraverbindung gegenüber Natriumacetat in alkoholischer Lösung erheblicher als die der Metaverbindung (von welcher 70 bis 80 Proc. gegenüber 100 Proc. der Paraverbindung in derselben Zeiteinheit zerlegt werden); am schwierigsten zersetzbar ist die Orthoverbindung (50 Proc. gegenüber 100 Proc. der Paraverbindung).

C. Friedel und M. Balsohn (3) erhielten durch Behandeln von *Monobromstyrol* (4) mit Schwefelsäure (in der Kälte) oder mit Wasser (beim Erhitzen mit einem grofsen Ueberschufs auf 180° im Rohr) *Acetophenon.*

Ueber das von P. T. Clève (5) dargestellte *ε-Trichlornaphtalin,* die *δ-Nitronaphtalinsulfosäure* sowie das *δ-Dichlornaphtalin* wurde bereits früher (6) berichtet.

O. Widmann (7) erhielt bei der Einwirkung von Chlor auf *Chlornaphtalinderivate* folgende Producte. *α-Monochlornaphtalin* giebt neben einem *Dichlornaphtalin* vom Schmelzpunkt 67° das bei 131,5° schmelzende *Monochlornaphtalintetrachlorid* $C_{10}H_7Cl, Cl_4$; wird die Chlorirung in essigs. Lösung ausgeführt, so entsteht neben reinen Chlorderivaten auch ein *Dichlornaphtalinacetochlorid* $C_{10}H_6Cl_2(O . C_2H_3O)Cl_3$, welches bei 195° schmilzt. — Aus *β-Monochlornaphtalin* konnte ein öliges und aus einem

(1) Ber. 1879, 2243. — (2) JB. f. 1876, 389. — (3) Bull. soc. chim. [2] 32, 613. — (4) JB. f. 1878, 359. — (5) Ber. 1879, 1714. — (6) JB. f. 1878, 490 u. 856. — (7) Ber. 1879, 1718 (Corresp.); vgl. JB. f. 1877, 405 f.

bei 81° schmelzenden Tetrachlorid ein bei 140° schmelzendes *Trichlornaphtalin* (letzteres wohl mittelst Kali) erhalten werden. — Aus *α-Dichlornaphtalin* liefs sich ein bei 178° schmelzendes *Trinitroderivat*, aus *β-Dichlornaphtalin* ein bei 92° *(Mono?)* und ein bei 158° schmelzendes *(Di?) Nitroderivat* darstellen.

Derselbe (1) erhielt das von Atterberg (2) dargestellte *γ-Trichlornaphtalin* (Schmelzpunkt 103°) aus dem *Dichlornaphtalin-α-sulfochlorid* $C_{10}H_5Cl_2 . SO_2Cl$ (3) durch Destillation mit Phosphorpentachlorid. Dasselbe liefert durch Erhitzen mit Salpetersäure von 1,2 spec. Gewicht während mehrerer Tage auf circa 175° eine *Dinitrodichlorphtalsäure*.

Die Untersuchung von S. Jolin (4) über *Bromnaphtalinderivate* wurde bereits früher (5) mitgetheilt.

F. Beilstein und A. Kurbatow (6) erhielten bei der Oxydation des *Bromnaphtalins Phtalsäure*.

R. Kade (7) berichtet über die Einwirkung des Chlors auf *Dibenzyl*. Bringt man Chlorgas mit Dibenzyl, das mit Jod (2 Thl. auf 300 Thl. Dibenzyl) zu einem festen Kuchen verschmolzen wurde, zusammen, so erhält man unter lebhafter Reaction *Dichlordibenzyl* $C_{14}H_{12}Cl_2$, das aus dem öligen Rohproduct durch Destillation und Umkrystallisiren des gelblichen Destillats mittelst Alkohol rein erhalten werden kann. Dasselbe bildet glänzende, fettig anzufühlende, bei 112° schmelzende Blättchen, welche in Alkohol, Aether und Chloroform leicht löslich, sublimationsfähig sind und sich ohne Zersetzung destilliren lassen. Bei der Oxydation mittelst Chromsäuremischung liefert der Körper *p Chlorbenzoësäure*. — Läfst man nicht auf den festen, sondern auf den gepulverten, vorher mit Jod verschmolzenen Kuchen Chlorgas wirken, so erhält man kein Substitutionsproduct, sondern nur *Toluylen* und dasselbe bildet sich auch bei der Behandlung von Dibenzyl und chlors. Kalium sowie durch Einleiten

(1) Ber. 1879, 2230. — (2) JB. f. 1876, 407. — (3) Dieser JB. Sulfosäuren. — (4) Ber. 1879, 1715 (Corresp.). — (5) JB. f. 1877, 412. — (6) Ber. 1879, 698 (Corresp.); Bull. soc. chim. [2] 32, 618 (Corresp.). — (7) J. pr. Chem. [2] 19, 461.

von Chlor in Diphenyldampf oder geschmolzenes Diphenyl. Im letzteren Falle läſst sich dann das entstandene Toluylen durch weitere Zufuhr von Chlor in *Dichlortoluylen* $C_{14}H_{10}Cl_2$ überführen, welches aus Alkohol oder Aether in weiſsen seideglänzenden Nadeln oder Blättchen vom Schmelzpunkt 170° krystallisirt.

C. Liebermann und J. Homeyer (1) erhielten gelegentlich der Bereitung von Benzotrichlorid mittelst der Einwirkung von Chlor auf siedendes Toluol, *Tolantetrachlorid* (2) $C_{14}H_{10}Cl_4$, worüber Sie nähere Angaben machen. Dasselbe krystallisirt nach Messungen von Hirschwald in wasserhellen rhombischen weichen Krystallen. Combinationen P, 0P $^1/_2\bar{P}\infty$; gemessene Winkel : P : P (brachydiagonale Polkante) = 135°45′ und P : P (makrodiagonale Polkante) = 96°36′; 0P : $^1/_2\bar{P}\infty$ = 126°55′ (Berechnung = 126°2′10″). Die Krystalle sind spaltbar parallel ∞P, weniger deutlich parallel 0P; sie schmelzen bei 163° und zeigen die Eigenthümlichkeit, beim Erhitzen auf 100° porcellanartig weiſs zu werden; am besten krystallisiren sie aus Benzol oder Toluol. Dieses Tetrachlorid zeichnet sich durch seine groſse Beständigkeit aus; durch Wasser, Alkohol oder Eisessig wird es erst über 200°, durch concentrirte Schwefelsäure bei 160 bis 170°, unter secundärer Bildung von Benzoësäure, angegriffen. Die Entstehung zweier isomerer *Tolandichloride* bei der Behandlung der alkoholischen Lösung des Tetrachlorids mit Zinkstaub nach Zinin (3) konnten Sie bestätigen, nur fanden Sie den Schmelzpunkt der schwer löslichen Verbindung bei 143° (statt 153°). Diese entsteht übrigens auch durch Behandeln von Tolan in Chloroform mit Chlor. Kocht man die Dichloride in alkoholischer Lösung mit Zink, so werden sie entgegengesetzt den Beobachtungen von Zinin (4) unter Bildung niederer Chlorproducte angegriffen. Das mittelst Natriumamalgam (und Essigsäure) aus dem Tetrachlorid entstehende *Tolan* wurde durch Chromsäuremischung in Benzoësäure, durch Brom in Schwefelkohlenstofflösung in ein bei 207 bis 208° schmelzendes, aus Eisessig

(1) Ber. 1879, 1971. — (2) Zinin, JB. f. 1868, 483. — (3) JB. f. 1871, 460. — (4) JB. f. 1871, 438.

in Blättchen krystallisirendes *Dibromid* $C_{14}H_{10}Br_2$ (1) verwandelt. Glüht man Tolantetrachlorid mit Zinkstaub, so erhält man *Stilben*, erhitzt man es (längere Zeit) mit Eisessig auf 230 bis 250° oder mit Schwefelsäure auf 165° (bis zum Eintreten einer heftigen Reaction), so entsteht Benzil.

Nitroverbindungen der aromatischen Reihe.

O. Mügge (2) berichtet über die Krystallform von *p-Mononitrobenzolmagnesium*; es ist triklin; a : b : c = 1,62585 : 1 : 1,94224; α = 83°30'36'', β = 121°21'11'', γ = 88°18'31''. Die optischen Axen sind durch ∞P̆∞ in Oel sichtbar. 2H_a(Li) = 67°45, 2H_a(Na) = 70°28', 2H_a(Tl) = 71°54'. Die Bissectrix ist negativ; Doppelbrechung energisch.

C. Bodewig (3) mafs das *Tribrommononitrobenzol* (4), welches monoklin krystallisirt. a : b : c = 0,64996 : 1 : 0,37013; β = 80°7'; Formen ∞P(110), —P∞(101), 2P2(121) P∞(011). Winkel (110):(011) = 71°18', (1̄10):(011) = 87°12', (110):(11̄0) = 65°16'; Spaltbarkeit vollkommen nach —P∞(101); die Mittellinie ist normal zur Platte und optisch negativ. Li(Roth) 2E = 88°16', Na(Gelb) 2E = 90°13'.

Derselbe (5) hat die krystallographische Untersuchung (6) über die von Laubenheimer (7) dargestellten *Chlordinitrobenzole* ausführlicher mitgetheilt. Nachzutragen ist die Messung von *o-Chlordinitrobenzol* ($C_6H_3 . Cl_{[1]}NO_{2[2]}NO_{2[3]}$). Dasselbe krystallisirt monoklin; a : b : c = 1,7485 : 1 : ? β = 66°30'; Formen ∞P (110) und 0P (001); (110) : (11̄0) = 116°5'; (110) : (001) = 77°49'. Eine Spaltbarkeit ist nicht nachweisbar; die Ebene der optischen Axen ist senkrecht zu ∞P∞.

(1) Limpricht und Schwanert, JB. f. 1867, 674. — (2) Ann. Phys. Beibl. 3, 850. — (3) Zeitschr. Kryst. 3, 399. — (4) JB. f. 1875, 371. — (5) Zeitschr. Kryst. 3, 384. — (6) JB. f. 1876, 376. — (7) Daselbst.

Derselbe (1) untersuchte die isomeren *p-Dichlordinitrobenzole* (2) krystallographisch: *α-p-Dichlordinitrobenzol* ($C_6H_2Cl_{[1]}NO_{2[2]}Cl_{[4]}NO_{2[6]}$), von Laubenheimer dargestellt, erscheint monoklin mit dem Axenverhältniſs a : b : c = 0,50477 : 1 : 0,38743; β = 74°32′. Formen ∞P(110) P∞(011) ∞P∞(010). Winkel (110):(1$\bar{1}$0) = 51°53′; (110):(011) = 67°49′; (011):(0$\bar{1}$1) = 40°57′. Spaltbarkeit nach P∞(101); Ebene der optischen Axen senkrecht zu ∞P∞. — *β-p-Dichlordinitrobenzol* ($C_6H_2Cl_{[1]}NO_{2[2]}NO_{2[3]}Cl_{[4]}$?) ist gleichfalls monoklin. a : b : c = 2,1675 : 1 : 1,0129; β = 63°40′; Formen 0P(001), ∞P(110), P∞($\bar{1}$01) ∞P∞(100). Winkel (110):(100) = 62°45½′, (100):($\bar{1}$01) = 88°29′; (110):(001) = 78°17′. Spaltbar vollkommen nach ∞P∞; die Ebene der optischen Axen ist ∞P∞(010).

Derselbe (3) hat das von Richter (4) dargestellte *Tetrabromdinitrobenzol* gemessen. Es krystallisirt monoklin; a : b : c = 1,06055 : 1 : 0,77783; β = 82°27′; Formen ∞P(110), ∞P2(210), + 2P∞($\bar{2}$01), 0P(001); Zwillingsbildung nach —P(1$\bar{1}$1); Winkel (110):(001) = 87°34′, (110):($\bar{1}\bar{1}$0) = 1°25′, (001):(00$\bar{1}$) = 88°48′. Es ist vollkommen spaltbar nach + 2P∞($\bar{2}$01); Winkel der optischen Axen, gemessen an einer Spaltplatte in Luft, ist für Li(Roth) 2E = 45°29′, für Na(Gelb) 2E = 45°54′; es ist optisch negativ. Die Mittellinie ist fast normal zur Platte.

P. Friedländer (5) untersuchte die Krystallform von *Trinitrobenzol* (6). Es ist rhombisch; a : b : c = 0,9540 : 1 : 0,7330; Formen P(111) ∞P̆∞(010), ∞P̄∞(100), ∞P(110), selten und sehr klein 2P̆2(121) und ∞P̆2(120). Winkel (111):($\bar{1}$11) = 63°34′, (111):(010) = 59°50′. Die optische Axenebene ist (010).

C. Bodewig (7) beschreibt das *Monochlortrinitrobenzol* (Pikrylchlorid) (8), welches von Laubenheimer aus Pikrinsäure mittelst Phosphorpentachlorid dargestellt war. Es ist

(1) Zeitschr. Kryst. 2, 397. — (2) JB. f. 1875, 324, 325. — (3) Zeitschr. Kryst. 2, 398. — (4) JB. f. 1875, 372. — (5) Zeitschr. Kryst. 2, 168. — (6) JB. f. 1876, 375. — (7) Zeitschr. Kryst. 2, 389. — (8) JB. f. 1870, 522.

monoklin; a : b : c = 1,83286 : 1 : 0,81135; β = 77°9′; Formen 0P(001), —P∞(101), ∞P∞(100) ∞P(110). Winkel : (110) : (1$\bar{1}$0) = 121°33′; (001) : (101) = 21°27′; (001) : (110) = 83°46′. Es besitzt keine nachweisbare Spaltbarkeit; die Ebene der optischen Axen ist ∞P∞(010).

P. Monnet, F. Reverdin und E. Noelting (1) haben durch Oxydation des käuflichen *Nitrotoluols* das Vorhandensein von *m-Nitrotoluol* (2) an der Bildung der drei Nitrobenzoësäuren erwiesen. Die Oxydation wurde durch lang fortgesetztes Erhitzen mit einer Lösung von Kaliumpermanganat ausgeführt.

C. Bodewig (3) hat das *p-Mononitrotoluol* vom Schmelzpunkt 54° gemessen. Dasselbe ist rhombisch, hat das Axenverhältnifs a : b : c = 0,91074 : 1 : 1,0965 und zeigt die Formen ∞P(110), $\breve{P}$∞(011), 2$\bar{P}$2(211), 0P(001), ∞$\breve{P}$∞(010). Die Krystalle sind je nach dem Lösungsmittel, aus welchem sie anschiefsen, (Aether, Benzol) verschieden ausgebildet; ihre Spaltbarkeit ist vollkommen nach ∞$\breve{P}$∞(010), die Ebene der optischen Axen ist parallel ∞$\bar{P}$∞(100), der spitze Axenwinkel in Oel beträgt für Li(Roth) 57°0′, für Na(Gelb) 57°41′, die erste Mittellinie ist negativ.

Derselbe (4) berichtet über die Krystallform das *o-Dinitrotoluols* (1, 2, 4) vom Schmelzpunkt 71°. Dasselbe ist monoklin; Axenverhältnifs a : b : c = 0,85930 : 1 : 0,54076; β = 85°12′; beobachtete Formen : 0P(001), P∞(011), —P∞(101), —P(111), ∞P2(120), ∞P(110), ∞P∞(100), ∞P∞(010). Winkel (110) : (1$\bar{1}$0) = 84°8,5′; (001) : ($\bar{1}$00) = 94°48′; (101) : (100) = 54°25′. Eine Spaltbarkeit der Krystalle nicht nachweisbar, die optische Axenebene ist senkrecht zu (010); die Axe b ist die zweite Mittellinie.

P. Friedländer (5) hat das *Trinitrotoluol* (6) vom Schmelzpunkt 82° krystallographisch untersucht. Es ist rhombisch; a : b : c = 0,7586 : 1 : 0,5970; Formen ∞P(110), ∞$\breve{P}$∞(010),

(1) Bull. soc. chim. [2] **33**, 16. — (2) JB. f. 1869, 403 (dort o-Nitrotoluol bezeichnet). — (3) Zeitschr. Kryst. **3**, 388. — (4) Zeitschr. Kryst. **3**, 389. — (5) Zeitschr. Kryst. **3**, 169. — (6) JB. f. 1875, 377.

∞P̄2(210), P̆∞(011). Winkel (110):(010) = 52°49′; (011):(010) = 59°10′; optische Axenebene ist (001) und erste Mittellinie (010); optische Axenwinkel in Luft an einer natürlichen Platte nach (010) wurden beobachtet $2E_a$ für Lithiumlicht = 106°25′, Natriumlicht = 108°55′ und Thalliumlicht = 110°58′. Doppelbrechung negativ. — Auch *γ-Trinitrotoluol* vom Schmelzpunkt 104° wurde von Ihm (1) untersucht. Es krystallisirt gleichfalls rhombisch, hat das Axenverhältniſs a : b : c = 0,9373 : 1 : 0,6724, die Formen ∞P̆∞(010), P(111), ∞P̄2(120), 2P̄∞(021), 0P(001) und die Winkel (111):(1̄1̄1) = 57°18′, (111):(1̄11) = 61°32′.

Derselbe (2) beschrieb das *Trinitromesitylen*. Es krystallisirt triklin, a : b : c = 0,9527 : 1 : 0,5050; α = 82°40′, β = 107°52′, γ = 68°42′. Formen ∞P̄∞(100), ∞P′(110), ∞P̆∞(010), 0P(001), ,P,∞(1̄01). Winkel (100):(01̄0) = 56°52′, (010):(110) = 63°34′, (01̄0):(001) = 72°31′, (100):(001) = 65°39′, (1̄01):(001) = 33°34′. Die Auslöschungen sind auf allen Flächen der Prismenzone schief gegen die Vertikalaxe.

N. S. Maskelyne (3) hat die von Tilden (4) dargestellten *Nitrosoterpene* krystallographisch untersucht. Sie erscheinen in zwei Gruppen, von denen die erstere die Nitrosoterpene von amerikanischem und französischem Terpertinöl sowie von Juniperus communis umfaſst, die zweite diejenigen von Orangen-, Bergamott- und Kümmelöl. Die erstere bildet die Formen (100), (110), (010), (1̄10), (101), (201), (001), (011), (031), (111), (112), (332), (312), (512), (351). Spaltbarkeit parallel (001), weniger leicht parallel (110). Die zweite Gruppe zeigt monokline Krystalle von den Formen (100), (001), (101), (1̄01), (1̄10). Auch *Terpenhydrat* wurde gemessen; dasselbe war von links- und rechtsdrehendem Terpentinöl durch Tilden bereitet und zeigten sich die Körper nach der verschiedenen Darstellung krystallographisch identisch. Sie gehören dem rhombischen

(1) Zeitschr. Kryst. 8, 174. — (2) Zeitschr. Kryst. 8, 169. — (3) Phil. Mag. [5] 7, 129. — (4) JB. f. 1877, 426.

System an und zeigen die Formen (100), (110), (111), (101), sowie auch hin und wieder (010). Axenverhältnifs a : b : c = 0,8082 : 1 : 0,4788.

F. Beilstein und A. Kurbatow (1) haben durch Oxydation des *Nitronaphtalins Nitrophtalsäure* (2) und aus dieser den *Aldehyd* vom Schmelzpunkt 135° erhalten. Die Säure wird durch Bromwasserstoff in *Di-* und *Tribrombenzoësäure* neben Kohlensäure, durch Jodwasserstoff in *m-Amidobenzoësäure* übergeführt.

Nach C. Bodewig (3) krystallisirt das *β-Dinitronaphtalin* (4) im rhombischen System. a : b : c = 0,35986 : 1 : 0,75249; Formen $\infty\breve{P}2$(120), ∞P(110), P(111), 0P(001); tafelförmig nach(001); Winkel(001) : (111) = 65°46′ (110) : (1$\bar{1}$0) = 39°35′; Spaltbarkeit scheinbar gut nach 0P(001); Ebene der optischen Axen $\infty\bar{P}\infty$(100); es ist optisch negativ. Li(Roth) $2H_a$ = 91°5′, Na(Gelb) $2H_a$ = 95°20′.

P. Friedländer (5) mafs das von Städel (6) beschriebene *Isodinitrodiphenylmethan* (Schmelzpunkt 118°). Es ist monoklin. a : b : c = 0,7588 : 1 : 0,9880; β = 87°52′. Formen : ∞P (110) P∞(011), —$^1/_2$P∞(102), 0P(001), —P(111). Winkel (011) : (0$\bar{1}$1) = 89°16′, (110) : (1$\bar{1}$0) = 74°17′, (110) : (011) = 63°32′.

G. A. Schmidt (7) erhielt beim vorsichtigen Nitriren des *Phenantrens* neben dem von Gräbe (8) beschriebenen Körper noch zwei isomere *Mononitrophenanthrene*. Zu dem Ende werden 1 Thl. Phenanthren mit 3$^1/_2$ Thl. groben, mit Salpetersäure gewaschenen Sandes oder mit grobpulverigen Porcellanscherben gemischt, sodann mit 8 Thl. Salpetersäure von 1,35 spec. Gewicht zerrieben und bei einer Temperatur von circa 10° unter häufigem Durchkneten sich selbst überlassen. Nach drei bis vier Tagen ist die Reaction zu Ende, was man an der körnigen Beschaffenheit der Masse erkennt. Die neuen Körper wer-

(1) Ber. 1879, 688 (Corresp.). — (2) JB. f. 1878, 626. — (3) Zeitschr. Kryst. 3, 402. — (4) JB. f. 1873, 387. — (5) Zeitschr. Kryst. 3, 175. — (6) JB. f. 1878, 629. — (7) Ber. 1879, 1153. — (8) JB. f. 1872, 429.

den sodann daraus nach dem Waschen mit Wasser und verdünntem Natriumcarbonat mittelst siedenden neunzigprocentigen Alkohols ausgezogen, welcher ungelöst wahrscheinlich chinonartige Nitrokörper hinterläfst. Die in der alkoholischen Lösung und in dem sich hieraus allmählich absetzenden Oele enthaltenen Mononitrophenanthrene können durch nicht näher angegebene fractionirte Krystallisation mit Alkohol, Aether, Toluol und Eisessig voneinander geschieden werden; sie enthalten als Hauptbestandtheil das Gräbe'sche Mononitrophenanthren, dessen Schmelzpunkt Schmidt bei 73 bis 75° (Gräbe gab 70 bis 80° an) fand und das Er *α-Mononitrophenanthren* nennt. Dasselbe ist aus alkoholischer Lösung, aber nur im völlig reinen Zustande krystallinisch zu erhalten und liefert es mittelst Zinn und Salzsäure oder besser Schwefelammonium *α-Amidophenanthren*, das in Wasser unlöslich ist und aus Weingeist in kleinen, gelblich gefärbten, schwach glänzenden Blättchen krystallisirt. Das *chlorwasserstoffs. Salz* $C_{14}H_9(NH_2), HCl$ fällt als weifser, körniger, undeutlich krystallinischer, in Wasser schwer löslicher Niederschlag. Das *schwefels. Salz* $[C_{14}H_9(NH_2)]_2H_2SO_4$ ist ein weifses, in Alkohol und Wasser schwer lösliches Pulver. — Durch Oxydation des α-Mononitroanthracens mit Chromsäure in Essigsäure entsteht als Hauptproduct ein bei 215 bis 220° schmelzendes *Chinon* (α-Mononitrophenanthrenchinon?), das in Wasser nicht, in Alkohol, Aether und Benzol schwierig, leichter in Eisessig löslich ist. — *β-Mononitrophenanthren*, welches sich neben dem beschriebenen Isomeren bildet, schmilzt bei 126 bis 127°, unterscheidet sich indefs von diesem durch seine Löslichkeitsverhältnisse und sein Aeufseres nicht erheblich; in Aether ist es etwas weniger löslich, mit Hülfe dessen es vom α-Mononitrophenanthren getrennt wird. Bei der Reduction mit Zinn und Salzsäure in *alkoholischer* Lösung liefert es *β-Amidophenanthren*, dessen *chlorwasserstoffs. Salz* $C_{14}H_9(NH_2)HCl$ eine weifse, körnig krystallinische, in Wasser schwer lösliche Masse bildet und welches selbst im Aeufseren und Verhalten von dem Isomeren sich wenig unterscheidet. Durch Oxydation mit Chromsäure in Eisessig bildet sich ein zwischen 260 und 266° schmelzendes Oxydations-

product. — *γ-Mononitrophenanthren* entsteht in gröfserer Menge als das *β*-Nitrophenanthren bei der Nitrirung des Phenantrens; es krystallisirt aus Alkohol oder besser Eisessig in glänzenden kleinen gelb-orangefarbenen, bei 170 bis 171° schmelzenden Blättchen, welche in Alkohol und Aether schwieriger löslich sind als die beiden Isomeren. Es reducirt sich leicht, schon durch Schwefelammonium, zu *γ-Amidophenanthren*, eine den Isomeren sehr ähnliche Base, deren *chlorwasserstoffs.* Verbindung $C_{14}H_9(NH_2)HCl$ aus schwach angesäuertem Weingeist in gelblich gefärbten, glänzenden Krystallschüppchen ausfällt. Das durch Chromsäure erhaltene Oxydationsproduct des *γ*-Nitrophenantrens schmilzt bei 263° und ist leicht in Essigsäure, sehr leicht in Alkohol löslich.

E. Schunck und H. Römer (1) erhielten auf folgende Weise *Nitroalizarin* $C_{14}H_7(NO_2)O_4$. Zu einem Gemenge von 1 Thl. trockenem Alizarin und 10 Thl. Eisessig werden nach und nach 0,7 Thl. Salpetersäure von 42° B. hinzugefügt, der ausfallende gelbe Brei wird mit Wasser gewaschen, in das in Kali schwer lösliche purpurfarbene Kaliumsalz verwandelt durch überschüssiges Kali, wobei es ausfällt, dieses nach dem Waschen mit letzterem durch Salzsäure zersetzt und das Präcipitat aus Eisessig umkrystallisirt. Dieser wie Alkohol lassen ihn meistens in Blättchen, in welchen er auch sublimirt, zuweilen aber in Nadeln ausfallen, aus Chloroform setzt er sich in Blättchen, aus Benzol in Nadeln ab. Er besitzt den Schmelzpunkt 244°, löst sich in Alkalien und kohlens. Alkalien mit rother, in concentrirter Schwefelsäure mit goldgelber Farbe und liefert mit Erdalkalien und schweren Metallen (Kupfer, Blei) gefärbte Lacke. Durch seinen Schmelzpunkt ist er von Rosenstiehl's (2) Nitroalizarin (Schmelzpunkt 230°), durch seine übrigen Eigenschaften auch von Perkin's (3) Körper verschieden. Dieser wird von Schunck und Römer mit *α-Nitroalizarin* (Schmelzpunkt 194 bis 195°), der von Ihnen selbst erhaltene mit *β-Nitroalizarin* bezeichnet; über ersteren machen Sie noch einige, die-

(1) Ber. 1879, 583; vgl. auch daselbst 1008. — (2) JB. f. 1876, 459. — (3) JB. f. 1877, 586.

jenigen von Perkin erweiternde Angaben. Die *Acetylverbindung* des *β-Nitroalizarins* [$C_{14}H_5(NO_2)O_2(OC_2H_3O)_2$]) erhält man mittelst Essigsäureanhydrid und Umkrystallisiren der Verbindung aus Eisessig in bei 218° schmelzenden Nadeln, welche durch siedenden Alkohol merklich zersetzt werden. Durch reducirend wirkende Substanzen, am besten Schwefelammonium, wird das β-Nitroalizarin zu *β-Amidoalizarin* $C_{14}H_7(NH_2)O_4$ reducirt. Dieses scheidet sich beim Einleiten von Schwefelwasserstoff in die ammoniakalische Lösung des Nitroalizarins als rothes Pulver aus, welches nach dem Waschen mit Wasser aus hochendem Eisessig umkrystallisirt werden kann und sodann metallisch glänzende tiefrothe Prismen vom Schmelzpunkt über 300° bildet. Das Amidoalizarin sublimirt in rothen Nadeln, löst sich schwer mit gelber Farbe in Alkohol, concentrirter Schwefelsäure und Salzsäure, in Kalilauge mit blauer Farbe, die beim Stehen der Lösung an der Luft bald in farblos umschlägt, in Soda und Ammoniak mit braunrother Farbe und wird durch Thonerde mattroth, durch Eisen mattgrau gebeizt.

Amine der Fettreihe.

E. Lippmann und G. Vortmann (1) haben einige Verbindungen von *Aminen* mit Kobalt- und Nickelchlorür beschrieben, welche allgemein durch Fällung einer alkoholischen Lösung der Metallchloride mit den Aminen bereitet wurden. — *Kobaltchlorür-Anilin* fällt mit Krystallalkohol von der Formel $2\,C_6H_7N, CoCl_2 + 2\,C_2H_6O$ aus in blafsrothen blätterigen Krystallen, welche den Alkohol schon durch Liegen an der Luft rasch verlieren und sodann das blaue *wasserfreie* Salz $2\,C_6H_7N, CoCl_2$ bilden. Durch Platinchlorid wird es, statt sich damit zu verbinden, unter Bildung von Anilindoppelsalz zersetzt; auch durch Wasser erfährt es, wie die folgenden Verbindungen, eine Zer-

(1) Ber. 1879, 79.

setzung in Anilin und Kobaltsalz. — *Nickelchlorür-Anilin*, ein apfelgrüner Niederschlag von der Formel 2 C_6H_7N, $NiCl_2 + 2 C_2H_6O$, verliert den Alkohol erst bei 100°, wobei es in das gelbgrüne Salz 2 C_6H_7N, $NiCl_2$ übergeht. — *Kobaltchlorür-Toluidin* (2 C_7H_9N, $CoCl_2$) aus p-Toluidin bereitet (o- und m-Toluidin gaben keine analogen Verbindungen), krystallisirt in glänzenden blauen Nadeln. — *Nickelchlorür-Toluidin* (2 C_7H_9N, $NiCl_2$, 2 C_2H_6O) ist grün; es verliert den Alkohol bei 100°. — *Kobaltchlorür-Xylidin* (2 $C_8H_{11}N$, $CoCl_2$) bildet hellblaue Nädelchen.

Analog der von Tscherniak (1) studirten Reaction liefs H. Köhler (2) zur Darstellung von *Dichlormethylamin* salzs. Methylamin gegen Chlorkalk reagiren. Der neue Körper bildet ein Oel vom Siedepunkte 59 bis 60°, welches durch Wasser nicht zersetzt wird. — Derselbe (3) hat constatirt, dafs sich das *Dichloräthylamin* (4) durch längeres Aufbewahren in *Monoäthylamin*, *Acetonitril*, Chloroform, Acetylchlorid neben Salzsäure und Chlorammonium zersetzt. — Hierzu machte J. Tscherniak (5) die Bemerkung, dafs nur unreines Dichloräthylamin diese Zersetzung zeigt und man dieselbe durch Aufbewahren des Präparates unter Wasser zum Theil verhüten könne.

Nach P. Tatarinoff (6) wirkt eine alkoholische Lösung von *Cyanamid* in der Wärme (bei 105 bis 110°) auf *Dimethylaminchlorhydrat* unter Bildung von *Dimethylguanidin* ein, welches ein leicht lösliches *Chlorplatinat* $[NHC(NHCH_3)_2, HCl]_2PtCl_4$ giebt.

H. Köhler (7) erhielt den *äthylirten weifsen Präcipitat* (*Chlorquecksilberäthylamin* Cl-Hg-NHC_2H_5) durch Fällen von Quecksilberchlorid mit Aethylaminlösung und Sieden des Ganzen während einiger Minuten. Aus dem Filtrat scheidet sich sodann der neue Körper in Form perlmutterglänzender weifser Krystallblättchen aus. Kocht man den hinterbliebenen Niederschlag am Rückflufskühler während einiger Stunden mit vielem Wasser, so bildet

(1) JB. f. 1876, 679. — (2) Ber. 1879, 770. — (3) Daselbst, 1869. — (4) JB. f. 1876, 679. — (5) Ber. 1879, 2129. — (6) Compt. rend. 89, 608. — (7) Ber. 1879, 2208.

sich ein gelber Körper der Formel $ClHg\text{-}O\text{-}HgNHC_2H_5$ (*Oxymercuräthylaminchlorid, Chloroxyquecksilberäthylamin*).

E. Duvillier und A. Buisine (1) haben beobachtet, daſs die bei der Trennung der *Aethylamine* mittelst Oxaläther hinterbleibende Mutterlauge, welche (nach der Abscheidung des Aethylamins als Dyäthyloxamid) das *Diäthylamin* einschlieſst, durch wiederholtes Kochen, nach dem Eindampfen bis zum Syrup, mit dem zehnfachen Volum Wasser, in langen Nadeln krystallisirendes *saures oxals. Diäthylamin* absetzt. Es kann demzufolge diese Thatsache zur Abscheidung des Diäthylamins verwendet werden.

M. Fileti und A. Piccini (2) beobachteten beim Erhitzen von *chlorwasserstoffs. Aethylamin* eine Zersetzung in chlorwasserstoffs. *Diäthylamin* neben Chlorammonium. Dieselbe beginnt bei 270° und liefert auſserdem noch Ammoniak, Chloräthyl und Aethylen.

Analog der Bildung von Amylidenaminsilbernitrat (3) entsteht *Aethylidenaminsilbersulfat* nach W. G. Mixter (4) durch Zusammenbringen von *Aldehydammoniak* mit Silbersulfat. Zu dem Ende wird das Aldehydammoniak (4 Mol.) in einer geringen Menge Wasser gelöst und das Silbersulfat (1 Mol.) unter fortwährendem Umrühren hinzugefügt. Nach einiger Zeit filtrirt man ab und überläſst das Filtrat der freiwilligen Verdunstung. Es krystallisiren sodann daraus Körper der folgenden Zusammensetzung $Ag_2SO_4(C_2H_4NH)_4$, $3H_2O$ (Tafeln), $Ag_2SO_4(C_2H_4NH)_4$, $6H_2O$ (Prismen) und $Ag_2SO_4(C_2H_4NH)_3NH_3$, $3H_2O$.

H. Groſsheintz (5) empfiehlt zur Darstellung des *Tetraallylammoniumbromürs* (6), in eine alkoholische Lösung von Allylbromid (7) Ammoniak bis zur Sättigung einzuleiten. Man gieſst vom Bromammonium ab, zieht dieses mit Aetheralkohol aus und verdampft die Lösung im leeren Raum. Aus dem Brom-

(1) Compt. rend. 88, 31. — (2) Gazz. chim. ital. 9, 401; Ber. 1879, 1508. — (3) JB. f. 1878, 438. — (4) Sill. Am. J. [3] 17, 427. — (5) Bull. soc. chim. [2] 31, 390. — (6) Cahours und Hofmann, JB. f. 1856, 583. — (7) JB. f. 1878, 415.

ammonium enthaltenden Rohproduct desselben läfst sich durch rasche Destillation mit einem grofsen Ueberschufs von Kali vortheilhaft *Triallylamin* (1) bereiten, welches in der oberen Schicht des Destillats zu suchen ist.

Rudneff (2) giebt über *Trimethylcarbinamin* (3) ferner an, dafs es eine bei 44,5 siedende bewegliche, stark aminartig riechende Flüssigkeit sei, die mit Wasser ein syrupdickes Liquidum unter Erhitzen bilde, von diesem nur durch Baryumoxyd befreit werde, ein spec. Gewicht von 0,7137 bei 0°, 0,7054 bei 8°, 0,6931 bei 15° besitze und den Ausdehnungscoëfficienten hiernach von 0,002 zwischen 0 und 15° habe. Das *chlorwasserstoffs. Salz* schiefst aus Alkohol, worin es wie in Wasser leicht löslich ist, in grofsen glänzenden Tafeln an, das *Chloroplatinat* in monoklinen mit Pyramiden combinirten Prismen. Die *Jodwasserstoffverbindung* ist krystallinisch; das *Nitrat* erscheint in grofsen, durchsichtigen, in Alkohol und Wasser leicht löslichen Prismen. Das *Sulfat* $(C_4H_9NH_2)_2H_2SO_4$ bildet aus Wasser abgeschieden grofse Tafeln. — *Thiocarbamins. Trimethylcarbinamin* entsteht durch Hinzugiefsen von Schwefelkohlenstoff zu der gut mit Schnee abgekühlten, ätherischen Aminlösung; es krytallisirt in Tafeln. — Das tertiäre *Butylsenföl* krystallisirt in grofsen, bei 10,5° schmelzenden Platten, siedet bei 142,5°, hat das spec. Gewicht 0,9187 bei 15° und 0,9003 bei 34° und den Ausdehnungscoëfficienten 0,00107 zwischen 15 und 34°. — Der *Butylthioharnstoff* $CS(NHC_4H_9)NH_2$ zeigt ziemlich grofse glänzende, bei 165° unter scheinbarer Zersetzung schmelzende, prismatische Krystalle, während der *Dibutylthioharnstoff* aus siedendem Aether oder Alkohol in kleinen farblosen Nadeln anschiefst, die den Schmelzpunkt 163° besitzen. — *Tertiäres Amylsenföl* siedet bei 166° (unter 769,8 mm bei 0°), erstarrt nicht bei — 10° und hat wie die analoge Butylverbindung einen unangenehmen Geruch.

A. Ladenburg (4) macht einige Angaben über *Diiso-*

(1) Cahours und Hofmann, JB. f. 1856, 588. — (2) Ber. 1879, 1023 (Corresp.). — (3) JB. f. 1878, 442. — (4) Ber. 1879, 948.

butylamin, welche von denjenigen Reimer's (1) nicht unerheblich abweichen. Die Base wurde aus fabrikmäfsig bezogenem Isobutylbromür durch Erhitzen mit alkoholischem Ammoniak während 12 Stunden auf 150°, Behandeln des zwischen 125 und 145° siedenden Rohproducts nach Eintragen in mäfsig concentrirte Salzsäure mit neutralem Kaliumnitrit und Zersetzen des gewonnenen obenaufschwimmenden Oels anfangs mit gasförmiger Salzsäure im Oelbade bei 110° und sodann Kali erhalten. Das Oel besteht aus *Nitrosodibutylin,* während die untenstehende wässerige Schicht durch Kali *Triisobutylamin* liefert. Jenes [$(C_4H_9)_2$N . NO] siedet unter schwacher Zersetzung zwischen 213 und 216°, besitzt einen unangenehmen Geruch und erstarrt in einer Kältemischung. Das hieraus nach Obigem dargestellte *Diisobutylamin* siedet im Gegensatz zu den Angaben Reimer's, welcher den Siedepunkt zu 120 bis 122° angiebt, bei 135 bis 137°. Das *Golddoppelsalz* ist in kaltem Wasser schwierig löslich und krystallisirt aus heifsem in gelben rechtwinkligen Tafeln. — Auch das *Triisobutylamin* zeigt einen anderen Siedepunkt (180 bis 186°) als wie Reimer (2) (177 bis 180°) angiebt. Das *Golddoppelsalz* läfst sich aus wenig Alkohol enthaltendem Wasser krystallinisch erhalten.

E. Custer (3) beschreibt Derivate von *Mono-* und *Diamylamin* mittelst *Chlorkohlensäureäther.* Das hierzu dienende Monoamylamin konnte leicht durch Destillation (Siedepunkt 92 bis 93°) von dem Gemenge von Di- und Triamylamin getrennt werden. Läfst man zu 2 Mol. des ersteren nach dem Lösen in Aether unter Abkühlen 1 Mol. Chlorkohlensäureäther fliefsen, so bildet sich *Monoamylcarbaminsäureäthyläther* C_5H_{11}NH . $COOC_2H_5$, welcher aus der ätherischen Lösung durch Verdunsten gewonnen, ein bei 218° unzersetzt siedendes dickflüssiges farbloses Liquidum darstellt vom spec. Gewicht 0,93. In Alkohol und Aether ist es leicht, in Wasser fast nicht löslich. Wird dasselbe (in kleinen Antheilen in einer geräumigen Retorte) mit Phosphorsäureanhydrid behandelt, so geht es in *cyans. Amyl* C_5H_{11}CNO über, welches eine zwischen

(1) JB. f. 1870, 487. — (2) Daselbst. — (3) Ber. 1879, 1328.

134 und 135° siedende, leicht bewegliche, die Athmungsorgane stark angreifende Flüssigkeit darstellt und nicht im Wasser, worauf es schwimmt, jedoch leicht löslich in Alkohol ist, mit welch letzterem es sich zu dem Urethan regenerirt. Mit Triäthylphosphin in ätherischer Lösung zusammengebracht, bildet es feine Schüppchen von *Amylcyanurat*, die beim Erhitzen in das Cyanat sich zurückverwandeln, mit Chlorwasserstoffsäure geht es in chlorwasserstoffs. Amylamin über. — *Monoamylharnstoff* $CO(NH_2)(NHC_5H_{11})$ entsteht aus Amylcyanat durch Digestion mit überschüssigem Ammoniak. Aus Alkohol krystallisirt er in strahlig angeordneten Krystallen vom Schmelzpunkt 89 bis 91°, in Wasser ist er schwer löslich. Das *salpeters. Salz* zeigt kleine farblose Prismen; kochende Kalilauge zerlegt ihn in Kohlensäure, Ammoniak und Amylamin. — *Diamylharnstoff* $CO(NHC_5H_{11})_2$ bildet sich beim Digeriren von Amylcyanat (1 Mol.) und Amylamin (1 Mol.); er erscheint in weifslichen nadelförmigen, bei 37 bis 39° schmelzenden, bei 270° circa siedenden Krystallen, die nicht in kaltem Wasser, jedoch leicht löslich in Alkohol und Aether sind, mit Salpetersäure sich vereinigen und von concentrirtem wässerigem Alkali zerlegt werden. — *Triamylharnstoff* $CO(NHC_5H_{11})N(C_5H_{11})_2$ läfst sich analog der vorhergehenden Verbindung bei Verwendung eines Gemisches von Di- und Triamylamin (Siedepunkt 185 bis 190°) erhalten, wie es zurückbleibt, wenn man das aus zwischen 119 und 121° siedendem Amylbromid dargestellte Gemisch der Amine vom Monoamin durch Destillation getrennt hat. Der Körper bildet eine neutrale farblose zähe, bei 260° siedende Flüssigkeit. — Zur Darstellung von *Tetraamylharnstoff* $CO[N.(C_5H_{11})_2]_2$ behandelt man das über 190° siedende Gemisch der Amylamine (Di- und Triamylamin) in ätherischer Lösung so lange mit kleinen Mengen Chlorkohlensäureäther, bis eine Einwirkung nicht mehr statthat. Das unangegriffene Triamylamin wird sodann mittelst Hinzufügen von Chlorwasserstoff entfernt, die ätherische Lösung verdampft und der ölige Rückstand wiederholt fractionirt bis zum Siedepunkte 240 bis 241°. Der so gewonnene Tetraamylharnstoff ist im übrigen eine farblose dickliche Flüssigkeit von unangenehmem

Geruch und bitterem Geschmack, die sich leicht in Alkohol und Aether, nicht in Wasser löst und durch Alkalien in Kohlensäure und Diaminbase zerlegt wird. — Im Anschlusse hieran berichtet Custer über die Darstellung von reinem *Diamylamin*. Dasselbe wird mit Hülfe des Nitrosoderivats aus den oben erwähnten, über 130° siedenden Antheilen des Rohproducts der Amylamine gewonnen. Diese verwandelt man in das salzs. Salz, vermischt damit eine gleiche Menge Natriumnitrit, fügt eine zur Lösung unzureichende Menge verdünnten Alkohols hinzu, erwärmt 24 Stunden hindurch am Rückflußkühler auf 100° und zersetzt die sich abscheidende Krystallmasse *(Nitrosodiamylamin?)* durch Destillation mit Natronlauge. Das reine Diamylamin siedet abweichend von den früheren Angaben [Hofmann (1) 170°, Silva (2) 178 bis 180°] bei 187°. Hieraus läßt sich durch Einwirkung von Chlorkohlensäureäther der bei — 20° nicht erstarrende, bei 246 bis 247° siedende *Diamylcarbaminsäureäthyläther* $(C_5H_{11})_2NCOOC_2H_5$ erhalten, welcher in Alkohol und Aether löslich ist und von Salzsäure oder Natron nicht angegriffen wird.

A. W. Hofmann (3) hat durch Behandeln von *Piperidin* mit Brom ein Oxyderivat erhalten, welches sich in seiner Zusammensetzung dem *Pyridin* (4) an die Seite stellt. Dieß hat Veranlassung gegeben, auch die letztere Verbindung zu untersuchen und zu folgenden Resultaten geführt. Durch Zusammenbringen von *Brom* mit chlorwasserstoffs. Piperidin erhält man ein leicht zersetzliches Additionsproduct in Gestalt einer tiefrothen Flüssigkeit, welche durch Erhitzen mit Wasser im Rohr sich unter wahrscheinlicher Bildung von Bromoform zersetzt. Erhitzt man dagegen sogleich chlorwasserstoffs. Piperidin im Rohr mit einem allmählich zugesetzten Ueberschuß von Brom (7 g auf 1 g Piperidin), so erhält man durch Wasserzusatz aus dem Reactionsproduct einen krystallinischen Körper von der Zusammensetzung $C_5H_3Br_2NO$, der aus Alkohol, worin er ziemlich

(1) Ann. Chem. Pharm. **79**, 202. — (2) JB. f. 1867, 502. — (3) Ber. 1879, 984; Berl. Acad. Ber. 1879, 381. — (4) JB. f. 1878, 439.

löslich ist, in vierseitigen Sternen sich ausscheidet, anfänglich aus der Rohmasse aber als Schuppen erscheint. In kaltem Wasser ist er fast nicht, in heifsem wenig, dagegen in concentrirter Salzsäure, Ammoniak und Natronlauge leicht löslich. — Das *Platindoppelsalz* 2($C_5H_3Br_2NO$, HCl), $PtCl_4$ bildet grofse lange Nadeln, die durch Wasser augenblicklich zersetzt werden und daher nur durch concentrirte Salzsäure abgeschieden und gewaschen werden können. Es läfst sich bei 100 bis 110° trocknen. Das *Silbersalz* $C_5H_2AgBr_2NO$, aus der ammoniakalischen Lösung durch Silbernitrat gefällt, ist ein sehr schwer lösliches krystallinisches Präcipitat. Die *Methylverbindung* $C_5H_2(CH_3)Br_2NO$ erhält man auf die Weise, dafs man das Silbersalz im Rohr auf dem Wasserbade während drei bis vier Stunden mit der berechneten Menge Natriumhydroxyd und einem Ueberschufs von Jodmethyl (in Methylalkohol gelöst) erhitzt. Es fällt durch Wasser aus dem Reactionsproduct in schönen langen weifsen, aus heifsem Wasser unkrystallisirbaren Nadeln vom Schmelzpunkt 192 bis 193° aus. Das hieraus gewonnene *Platinsalz* krystallisirt in sternförmig vereinigten rhombischen Blättchen. — *Pyridin* giebt in chlorwasserstoffs. Lösung mit Brom einen orangegelben Körper, welcher im geschlossenen Rohr auf 200° erhitzt sich unter Bromwasserstoffentbindung in den Körper $C_5H_3Br_2N$ *(Dibrompyridin)* spaltet. Reichlicher erhält man diesen durch directes Erhitzen von 1 Mol. chlorwasserstoffs. Pyridin und 2 Mol. Brom im Rohr. Er schmilzt bei 109 bis 110°, besitzt einen schwachen, nicht unangenehmen Geruch, sublimirt bei 100°, löst sich in kaltem Wasser nicht, in kochendem wie kaltem Alkohol schwierig, reichlicher in siedendem Alkohol und leicht in Aether; er krystallisirt in Nadeln. Das Dibrompyridin löst sich ebenfalls in concentrirter Salzsäure, woraus Wasser es unverändert fällt und *Platinchlorid* ein Salz der Formel 2($C_5H_3Br_2N$, HCl)$PtCl_4$ bildet, welches in grofsen rhombischen Tafeln krystallisirt. Durch Kochen mit Natron-, Ammoniak- oder Barytlösung wird es nicht angegriffen, ebenso nicht von Kaliumpermanganat oder rauchender Salpetersäure. — Neben dem Dibrompyridin bildet sich bei der obigen Reaction auch *Mono-*

brompyridin, welches zurückbleibt, wenn man die saure Rohmasse mit Wasserdampf destillirt.

W. Königs (1) hat hingegen die Ueberführung von *Piperidin* in *Pyridin* direct durch Erhitzen desselben mit concentrirter Schwefelsäure auf 300° (während circa 7 Stunden) bewirkt. Das Ende des Processes giebt sich daran zu erkennen, dafs eine mit Natronlauge versetzte Probe keinen Geruch nach Pfeffer mehr zeigt. Das Pyridin wird der Rohmasse durch Ausziehen mit Aether, Versetzen der ätherischen Lösung mit verdünnter Salzsäure, Behandeln der nun mit Natronlauge übersättigten Auflösung des chlorwasserstoffs. Salzes mit Kaliumpermanganat, bis keine Reduction mehr eintritt, Ausschütteln des Filtrates mit Aether, abermaliges Versetzen der Aetherlösung mit Salzsäure und endlich Hinzubringen von Platinchlorid zu der verdunsteten salzs. Lösung entzogen. Nachdem von einer schwer löslichen geringen Menge Platinsalz abfiltrirt worden, läfst sich aus dem Filtrat durch Verdampfen über Schwefelsäure ein goldgelbes Salz erhalten, das nach dem Waschen mit Alkohol und Aether sowie Trocknen bei 100° die Zusammensetzung des entsprechenden *Pyridin*salzes $[2(C_5H_5N.HCl)PtCl_4]$ zeigt. — Auch durch Erhitzen einer wässerigen Lösung von Piperidin mit Silberoxyd läfst sich neben gröfseren Mengen einer Säure eine kleine Menge Pyridins gewinnen.

A. Richard (2) hat die Pyridinbasen: *Pyridin*, *Lutidin* und *Collidin* (3) aus animalischem Theer im Zustande grofser Reinheit untersucht und folgende Siedepunkte und spec. Gewichte derselben angegeben. *Pyridin* siedet bei 115° und hat das spec. Gewicht 0,9802 bei 0°, *Picolin* bei 135° mit dem spec. Gewicht 0,9660 bei 0° und *Lutidin* bei 156,5° mit dem spec. Gewicht 0,9377 bei 0°. Eine mit dem *Collidin isomere Base* $C_8H_{11}N$ fand Richard aufserdem in einer zwischen 176 und 180° siedenden Fraction des Theers, nachdem die leicht oxydirbaren Stoffe daraus durch Oxydation mittelst arseniger Säure (in salpeters. Lösung) oder Chromsäure entfernt waren. Die reine Base siedet bei 179

(1) Ber. 1879, 2341. — (2) Bull. soc. chim. [2] 32, 486. — (3) JB. f. 1854, 488; f. 1869, 708 und f. 1870, 808.

bis 180°, hat die Dichte 0,9291 bei 0°, (Siedepunkt des Collidins 176°) und bildet ein dickliches unkrystallisirbares gelbbraunes Platindoppelsalz, das im Wasser wie in Säuren nicht löslich ist.

Th. Götschmann (1) hat Untersuchungen über *Methyl-* und *Dimethyldiacetonamin* veröffentlicht. — Leitet man *Dimethylamin* in Aceton (Siedepunkt 56 bis 58°) und erhitzt die Lösung im geschlossenen Rohr auf 100 bis 105°, so bildet sich *Dimethyldiacetonamin* $C_6H_{11}(CH_3)_2NO$. Die Trennung desselben vom überschüssigen Methylamin gelingt zweckmäfsig nur so, dafs man das Rohproduct mit alkoholischem Platinchlorid unter Zusatz von Aether ausfällt und das hierdurch gewonnene *Dimethyldiacetonamin - Dimethylamin - Platinchlorid* $(C_8H_{17}NO, C_2H_7N . 2HCl)PtCl_4$, welches in gelbrothen Prismen erscheint, in das *chlorwasserstoffs. Dimethyldiacetonamingoldchlorid* $C_8H_{17}NO, HCl, AuCl_3$ verwandelt. Diefs geschieht durch Zersetzen der Platinverbindung mit Schwefelwasserstoff und Versetzen der vom Schwefelplatin abfiltrirten Lösung mit Goldchlorid. Das Golddoppelsalz ist eine in heifsem Wasser leicht, in kaltem sehr schwer lösliche, in langen goldgelben Nadeln krystallisirende Verbindung, welche sich durch ihre Schwerlöslichkeit in Wasser leicht vom Dimethylamingoldchlorid trennen läfst. Mittelst Schwefelwasserstoff erhält man daraus *chlorwasserstoffs. Dimethyldiacetonamin*, ein sehr schwierig krystallisirendes, sehr hygroskopisches Salz, das sich durch Erhitzen der Lösung unter Bildung von salzs. Dimethylamin zersetzt. Die freie Acetonbasis konnte daraus nicht erhalten werden, da sie sich bei ihrer Bildung in Dimethylamin und *Mesityloxyd* zerlegte; das *Platindoppelsalz* $(C_8H_{17}NO, HCl)_2PtCl_4$ bildet nach dem Verdampfen im Vacuum längliche kleine Tafeln, das *salpeters. Salz* lange farblose zerfliefsliche Nadeln, die in verdünntem Alkohol leicht löslich sind; dasselbe gilt von dem *schwefels. Salz.* Ein *saures oxals. Salz* $C_8H_{17}NO . C_2H_2O_4$ entsteht durch Versetzen einer Lösung des chlorwasserstoffs. Salzes, wie sie (salzsäurehaltig) bei der Ausfällung des Goldsalzes entsteht, anfangs bis zur Sättigung mit

(1) Ann. Chem. 197, 27.

kohlens. Calcium und dann zur Doppelzersetzung mit oxals. Silber; auch dieses Salz ist zerfliefslich, wenn auch weniger als die vorhergehenden Salze, es läfst sich durch Lösen in Alkohol und Hinzufügen von Aether umkrystallisiren. — Zur Gewinnung des *Monomethyldiacetonamins* kann man eine Lösung von Methylamin in Aceton etwa einen Monat lang bei gewöhnlicher Temperatur hinstellen und das Rohproduct auf die Weise reinigen, dafs man das mit alkoholischem Platinchlorid unter späterer Hinzufügung von Aether abgeschiedene Gemenge der *Platindoppelsalze* von Methylamin und Methyldiacetonamin aus heifsem Wasser umkrystallisirt, worin das Methylaminsalz am schwierigsten löslich ist. Nachdem dieses abgeschieden, krystallisirt das Methyldiacetonaminplatinchlorid in rhombischen Prismem, welchem indefs auch ein *Platinchlorür*doppelsalz beigemengt ist. Diefs scheint durch die Beimengung eines reducirend wirkenden Körpers bedingt zu sein, welchen fortzuschaffen am besten mittelst der Darstellung der *sauren oxals. Salze* der Amine gelingt. Zu dem Ende fällt man die Lösung der Rohproducte durch alkoholische Oxalsäurelösung und verdampft den in Wasser gelösten Niederschlag der Oxalate nach dem Waschen mit Aetheralkohol mit Platinchlorid zur Krystallisation. Die so gewonnenen Platindoppelsalze sind ein Gemenge von reinem Methylamin- und Methyldiacetonaminplatinchlorid. In der Mutterlauge der Oxalate hinterbleibt eine Base, deren *Platindoppelsalz* der Formel $(C_{13}H_{23}NO, HCl)_2PtCl_4$ entspricht. — *Chlorwasserstoffs. Methyldiacetonamin-Platinchlorid* $(C_7H_{15}NO, HCl)_2PtCl_4$ bildet grofse hellrothe rhombische, in Wasser leicht, in Alkohol kaum lösliche Prismen; *chlorwasserstoffs. Methyldiacetonamin-Platinchlorür* $(C_7H_{15}NO, HCl)_2PtCl_2$ läfst sich durch Auslesen in Folge seiner tiefrothen Farbe von dem vorhergehenden Salz trennen; *chlorwasserstoffs. Methyldiacetonamin* ist ein sehr hygroskopisches, in Alkohol leicht lösliches, *chlorwasserstoffs. Methyldiacetonamingoldchlorid* $(C_7H_{15}NO, HCl)AuCl_3$ ein in kaltem Wasser schwierig, in heifsem, Aether und Alkohol leicht lösliches Salz; bei einem Versuch, aus dem Chlorhydrat die freie Base abzuscheiden, zersetzte sich diese in Methylamin und Mesityl-

oxyd. Das neutrale *oxals. Methyldiacetonamin* $(C_7H_{15}NO)_2C_2H_2O_4$ krystallisirt aus Wasser in undeutlichen Krystallen, die sehr hygroskopisch sind und sich auch, wenngleich schwierig, in Alkohol lösen; das *saure oxals. Salz*, mittelst Zersetzen des Platindoppelsalzes durch Silberoxalat gewonnen, fällt aus alkoholischer Lösung in mikroskopischen Prismen; das *schwefels.* und *salpeters. Salz* sind nicht krystallisirbare Salze; das *pikrins. Salz* (gelbe Nadeln) verpufft beim Erhitzen.

W. Heintz (1) beschreibt einige *oxals. Salze* des *Triacetonamins* (2). — *Saures chroms. Triacetonamin* $(C_9H_{18}NO)_2Cr_2O_7$ bildet sich aus den Compenenten (4 Thl. Chromsäure und 7 Thl. Triacetonamin) durch Verdunsten der wässerigen Lösungen in flachen, fast tafelförmigen orangerothen prismatischen Krystallen, die sich beim Erhitzen zum Theil unter Abspaltung von Triacetonamin zerlegen und in heifsem Wasser sowie Alkohol leicht, nicht löslich in Aether sind. *Neutrales chroms. Triacetonamin* $(C_9H_{18}NO)_2CrO_4$ zeichnet sich vom vorigen durch seine Leichtlöslichkeit in Wasser aus sowie dadurch, dafs es durch heifses Wasser unter Bildung des sauren Salzes zerlegt wird, es erscheint in kleinen gelben prismatischen Krystallen. Sie sind in kochendem Alkohol, aber nicht ohne Zersetzung löslich, dagegen nicht in Aether und zersetzen sich analog dem sauren Salze beim Erhitzen.

H. Schrötter (3) theilt mit, dafs Er in den über 200° siedenden Antheilen von *Fuselöl* aus Runkelrübenmelasse zwei *Basen* von der wahrscheinlichen Zusammensetzung resp. $C_8H_{12}N_2$ und $C_{10}H_{16}N_2$ aufgefunden habe. Sie wurden daraus durch Salzsäure ausgezogen, durch Destillation der salzs. Lösung gereinigt und durch Kali abgeschieden.

(1) Ann. Chem. 198, 87. — (2) JB. f. 1874, 524. — (3) Ber. 1879, 1481.

Aromatische Amine.

C. Wurster und L. Roser (1) haben einige *ferro-* und *ferricyanwasserstoffs. Salze tertiärer Amine* dargestellt. Das dazu dienende *Nitrosodimethylanilin*, welches aus dem von Wurster (2) beschriebenen chlorwasserstoffs. Nitrosodimethylanilin mittelst Natriumcarbonat bereitet war, bildet grüne bei 85,5° schmelzende Krystalle, welche aus Aether krystallisirt nach Haushofer wahrscheinlich dem triklinen System angehören, aus Benzol indeſs [mit Krystallbenzol $C_6H_4N(CH_3)_2NO + C_6H_6$] einen klinorhombischen Habitus besitzen. — *Ferrocyanwasserstoffs. Nitrosodimethylanilin* $[C_6H_4N(CH_3)_2, NO]_2H_4Fe(CN)_6 + H_2O$, aus schwefels. Lösung mittelst Ferrocyankalium gewonnen, bildet rothbraune, im auffallenden Lichte blau schimmernde Nädelchen; *ferricyanwasserstoffs. Nitrosodimethylanilin* $[C_6H_4N(CH_3)_2NO]_6 H_6Fe_2(CN)_{12}$, $5H_2O$, analog der vorhergehenden Verbindung bereitet, zeigt gelbgrüne, seidenglänzende Nadeln. — *Ferrocyanwasserstoffs. Nitrosodimethyl-m-Toluidin* $[C_6H_3CH_3N(CH_3)_2NO]_2 H_4Fe(CN)_6 + H_2O$ stellt violettbraune Nädelchen dar; *ferricyanwasserstoffs. Nitrosodimethyl-m-Toluidin* $[C_6H_3CH_3N(CH_3)_2NO]_4 H_6Fe_2(CN)_{12} + 4H_2O$ schöne gelbe Nadeln; *ferrocyanwasserstoffs. Bromdimethylanilin* $[C_6H_4N(CH_3)_2Br]_2H_4Fe(CN)_6 + 2H_2O$ silberglänzende weiſse Blättchen; *ferricyanwasserstoffs. Bromdimethylanilin* $[C_6H_4N(CH_3)_2Br]_4H_6Fe_2(CN)_{12} + 5H_2O$ erstarrt allmählich zu gelben Krystallen aus concentrirter Lösung. *Ferrocyanwasserstoffs. Bromdimethyl-m-Toluidin* $[C_6H_3CH_3N(CH_3)_2Br]_2 H_4Fe(CN)_6 + 4H_2O$ bildet weiſse Kryställchen; *ferricyanwasserstoffs. Bromdimethyl-m-Toluidin* $[C_6H_3CH_3N(CH_3)_2Br]_4 H_6Fe_2(CN)_{12} + 9H_2O$ gelbe leicht lösliche Krystalle; *ferrocyanwasserstoffs. Dimethyl-o-Toluidin* $[C_6H_4N(CH_3)_2CH_3]_2H_4Fe(CN)_6$ feine weiſse Nädelchen; *ferricyanwasserstoffs. Dimethyl-o-Toluidin* $[C_6H_4CH_3N(CH_3)_2]_4H_6Fe_2(CN)_{12}$ gelbe, sehr leicht zersetzbare Krystalle; *ferrocyanwasserstoffs. Dimethyl-m-Toluidin* $[C_6H_4CH_3N(CH_3)_2]_2H_4Fe(CN)_6 + 2H_2O$ weiſse Nadeln; *ferricyanwasserstoffs.*

(1) Ber. 1879, 1822. — (2) Dieser JB. S. 422.

Dimethyl-m-Toluidin $[C_6H_4CH_3N(CH_3)_2]_4H_6Fe_2(CN)_{12} + 3H_2O$ gelbe Nadeln; *ferrocyanwasserstoffs. Dimethyl-p-Toluidin* $[C_6H_4CH_3N(CH_3)_2]_2H_4Fe(CN)_6 + H_2O$ ein feines weifses Pulver; *ferricyanwasserstoffs. Dimethyl-p-Toluidin* $[C_6H_4CH_3N(CH_3)_2]_4H_6Fe_2(CN)_{12} + 5H_2O$ gelbe Krystalle; *ferrocyanwasserstoffs. Tetramethyl-m-Phenylendiamin* $[C_6H_4N_2(CH_3)_4]H_4Fe(CN)_6 + H_2O$ schöne perlmutterglänzende Blättchen; *ferrocyanwasserstoffs. Tetramethyl-p-Phenylendiamin* $[C_6H_4N_2(CH_3)_4]H_4Fe(CN)_6$ feine weifse Schüppchen. — Sämmtliche Verbindungen sind schon bei einer Temperatur von 100° zersetzbar, weshalb die Wasserbestimmungen mit Vorsicht auszuführen sind. — Auch L. J. Eisenberg (1) hat ein *ferrocyanwasserstoffs. Anilin* (2) der Formel $(C_6H_5NH_2)_4H_4Fe(CN)_6$ beschrieben, welches in weifsen Blättchen krystallisirt.

Miles Beamer und F. W. Clarke (3) beschreiben einige *Anilinsalze*. — *Chlors. Anilin* erhält man durch Hinzufügung von Chlorsäure zu einer weingeistigen Anilinlösung und Verdunsten des Gemisches unter der Luftpumpe. Es bildet lange weifse dünne Prismen, die in Weingeist und Aether leicht, weniger in Wasser löslich sind, in Lösung an der Luft oder erhitzt sich zersetzen und durch Erschütterung oder concentrirte Schwefelsäure oder Erhitzen auf 75 bis 76° detoniren. Letztere Temperatur wurde mittelst Erhitzen des Salzes auf Quecksilber, in welches ein Thermometer tauchte, bestimmt. — *Ueberchlors. Anilin* wird analog dem chlors. Salz bereitet und ist diesem in seinen Eigenschaften auch sehr ähnlich. Es bildes grofse rhombische Platten, die übrigens beständiger als die Krystalle des Chlorates sind. — *Jods. Anilin*, aus Anilin und Jodsäurelösung als Niederschlag erhalten, bildet perlmutterartige Schuppen, die wenig in kaltem, leicht in warmem Wasser, leichter in heifsem Alkohol löslich sind. Die Lösungen zersetzen sich beim Stehen. Erhitzt man es allmählich bis auf 110°, so schwärzt es sich und explodirt, sofern es plötzlich auf 125 bis 130° erhitzt wird. Durch Er-

(1) Ber. 1879, 2234. — (2) Kielmeyer, JB. f. 1874, 1218. — (3) Ber. 1879, 1066.

schütterung detonirt es schwach; es besitzt das spec. Gewicht 1,48 bei 13°. — *Fluorwasserstoffs. Anilin* zeigt, aus seinen Componenten bereitet, perlenweifse Schuppen, die in kochendem Weingeist sehr leicht löslich sind. — *Phtals. Anilin* (aus Anilin und weingeistiger Phtalsäure) krystallisirt in concentrischen Nadeln vom Schmelzpunkt 145 bis 146°. — *Monochloressigs. Anilin* fällt aus der Lösung der Monochloressigsäure durch Zusatz von Anilin als weifse wollige Masse aus, welche durch Auflösen in nur warmem Wasser und Auskrystallisiren im Vacuum weifse dünne lange, bei 88° schmelzende Nadeln bildet, deren Lösung durch Kochen zersetzt wird. — *Dichloressigs. Anilin*, dem vorigen Salz analog bereitet, stellt lange weifse, bei 122° schmelzende Prismen dar. — *Trichloressigs. Anilin* scheidet sich bei der Bereitung aus den Componenten in rhombischen Platten ab. Beim Erhitzen auf 50° werden sie undurchsichtig weifs; sie schmelzen bei 145°.

C. Böttinger (1) theilt Näheres über die Base $C_{19}H_{18}N_2$ mit, welche aus *Benzalchlorid* und *Anilin* (2) entsteht und deren Eigenschaften von den früheren Angaben erheblich abweichen. Zur Reinigung wird das Rohproduct in mäfsig concentrirter Salzsäure aufgenommen, Wasser hinzugefügt, von einem ausfallenden Harz abfiltrirt und das Filtrat mit Ammoniak versetzt. Die sich abscheidende teigartige Masse wäscht man mit warmem Wasser, kühlt gut ab, wäscht das erstarrte zerriebene Product anhaltend von neuem (auf dem Filter) mit kaltem Wasser und erwärmt es nach dem Trocknen mit *Benzol*, wodurch eine Verbindung der Formel $C_{19}H_{18}N_2$, C_6H_6 sich bildet. Dieselbe erscheint in durchsichtigen, bei 104 bis 105° schmelzenden Prismen; die hieraus gewonnene freie Base schmilzt zwischen 75 und 78°; diese verwandelt sich durch Quecksilberchlorid sowie Arsensäure in einen Farbstoff.

E. Lippmann und W. Strecker (3) haben im Gegensatz zu Schiff (4), welcher diese Reaction bei 100° anstellte,

(1) Ber. 1879, 975. — (2) JB. f. 1878, 482. — (3) Ber. 1879, 74. — (4) JB. f. 1864, 414.

durch Einwirkung von Valeraldehyd und Anilin bei Wintertemperatur eine krystallinische Masse erhalten, welche nach dem Abpressen, Auswaschen mit Aether und Umkrystallisiren bei 97° schmelzende, monokline Krystalle gab. Nach Ditscheiner haben dieselben das Axenverhältnifs a : b : c = 0,5602 : 1 : 0,4972 und den Winkel ac = 69°27′. Formen (001), (010), (110), (111); Winkel (111) : (010) = 66°40′, (110) : (010) = 61°20′, (110) : (111) = 47°38′. Sie besitzen die Formel $(C_6H_5 . C_5H_{10})N$; durch concentrirte Chlorwasserstoffsäure verwandeln sie sich in das *chlorwasserstoffs. Salz* $(C_6H_5 . C_5H_{10})N . HCl$, zweckmäfsig mittelst Kühlen auf 0°. Dieses giebt ein in Wasser schwierig lösliches *Platindoppelsalz* der Formel $[(C_6H_5 . C_5H_{10})NHCl]_2 . PtCl_4$, welches die Fleischfarbe des Schwefelmangans zeigt. — Hierzu macht H. Schiff (1) eine Bemerkung.

R. Panebianco (2) hat das *Monobromacetanilid* (3) gemessen. Es krystallisirt monoklin; a : b : c = 1,53838 : 1 : 1,43539; η = 117°12′. Beobachtete Formen (100), (010), (001), (110), (210), (101), ($\bar{1}$02), ($\bar{1}$01), (012). Spaltbarkeit vollkommen nach (101). Winkel (100) : (101) = 32°44′30″, (100) : (001) = 62°49′, (110) : (1$\bar{1}$0) = 107°41′30″, (100) : (210) = 34°30′, (012) : (0$\bar{1}$2) = 65°5′, (110) : (012) = 48°32′, (210) : (012) = 51°18′, (100) : (012) = 67°24′, (101) : ($\bar{1}$02) = 57°44′.

Nach O. Mügge (4) krystallisirt das *p-Monobromacetanilid* monoklin. a : b : c = 1,56195 : 1 : 0,72209; β = 62°46′49″. Ebene der optischen Axen = ∞P∞. Die negative erste Mittellinie ist 54°49′ (für Na) geneigt gegen c im vorderen Winkel a : c. Es zeigt sehr starke Doppelbrechung. 2H(Li) = 110°, (Na) = 110°55′, (Tl) = 111°48′.

Nach Messungen von Demselben (5) krystallisirt *p-o-Dibromacetanilid* (?Parabromorthobromacetanilid) monoklin. a : b : c = 0,81315 : 1 : 0,68947; β = 77°3′34″. Die Ebene der op-

(1) Ber. 1879, 298; Wien. Acad. Ber. (2. Abth.) 78, 247. — (2) Gazz. chim. ital. 9, 357. — (3) JB. f. 1874, 725. — (4) Ann. Phys. Beibl. 3, 850. — (5) Ann. Phys. Beibl. 3, 850.

tischen Axen steht senkrecht zu $\infty P \infty$. Der Körper besitzt starke negative Doppelbrechung $2 H_a$ (Na) = 75°55′ (Tl) = 77°30′.

F. Beilstein und A. Kurbatow (1) haben Ihre (2) Untersuchungen über *Chlor-* und *Chlornitroaniline* ausführlicher veröffentlicht.

Ch. Rudolph (3) beschreibt einige Derivate des *o-Mononitroanilins.* — *o-Mononitrophenylurethan* entsteht durch Erhitzen von o-Nitroanilin, in Chloroform gelöst, mit Chlorkohlensäureäther am Rückflufskühler; es bildet klare schwefelgelbe Prismen vom Schmelzpunkt 58°, welche durch Zinn oder Zinnchlorür und Salzsäure zu *o-Monoamidophenylurethan* reducirt werden. Das *chlorwasserstoffs. Salz* desselben scheidet sich in farblosen grofsen, in Wasser sehr leicht löslichen Tafeln der Formel $C_6H_4(NH_2)NH.CO.OC_2H_5$, HCl ab und läfst sich aus diesem das freie Urethan leicht durch Kali abscheiden. Letzteres wird zweckmäfsig aus der Masse durch Aether ausgeschüttelt und durch Umkrystallisiren aus Wasser oder einem Gemenge von Aether und Petroleumäther gereinigt. Es bildet lange farblose asbestähnliche, bei 86° schmelzende Nadeln. Ueber ihren Schmelzpunkt hinaus erhitzt zersetzen sie sich unter Alkoholabspaltung in *o-Phenylenharnstoff* $C_6H_4(NH)_2CO$, welcher aus heifsem Wasser, worin er schwer löslich ist, wie aus Alkohol in kleinen glänzenden, bei 305° schmelzenden Blättchen krystallisirt. Mit *Kaliumnitrit* versetzt liefern wässerige Lösungen von salzs. o-Amidophenylurethan einen Niederschlag $C_9H_9N_3O_2$, der aus Alkohol umkrystallisirt, bei 73° schmelzende Nadeln zeigt, die vielleicht die Constitution $C_6H_4(N_2N)CO.OC_2H_5$ besitzen.

C. Bodewig (4) beschreibt die Krystallform von *p-Nitroanilin* (5). Es ist monoklin; a : b : c = 2,5193 : 1 : 1,4220; β = 53°49′. Formen 0 P (001), $P \infty$ (011), ∞P (110), $+2 P \infty$ ($\bar{2}$01). Aus Chloroform krystallisirt erscheint es gelbbraun, von starkem Glanze, tafelförmig nach $2 P \infty$; doch kommen auch prismatische

(1) Ann. Chem. 196, 214. — (2) JB. f. 1878, 462 u. 463. — (3) Ber. 1879, 1295. — (4) Zeitschr. Kryst. 3, 401. — (5) JB. f. 1875, 670.

Krystalle vor. Winkel : (110) : (1$\bar{1}$0) = 127°38', (011) : (110) = 32°2,5', (001) : (110) = 74°54'. Es ist spaltbar nach 0P, die Ebene der optischen Axen ist ∞P∞.

Nach Messungen von P. Friedländer (1) krystallisirt *Pikramid* monoklin; Axenverhältnifs a : b : c = 0,8381 : 1 : 0,6638; β = 80°15'. Es bildet bräunlichgelbe, kurz säulenförmig nach dem Prisma ausgebildete Krystalle mit bläulichem Flächenschimmer. Beobachtete Formen : + P(11$\bar{1}$), 0P(001), ∞P(110), ∞P2(120), ∞P∞(100), P∞(101). Winkel (001) : (100) = 80°15'; (001) : ($\bar{1}$01) = 49°33'; ($\bar{1}$11) : ($\bar{1}\bar{1}$1) = 58°32'.

Nach C. Bodewig (2) krystallisirt das *Benzolsulfomonochloranilid* (Schmelzp. 118°) (3) rhombisch. a : b : c = 0,89800 : 1 : 1,08432. Formen : 0P(001), P(111), $\check{P}$∞(011), 2P(221); Spaltbarkeit ziemlich gut nach (001); die Ebene der optischen Axen ist dieser Fläche parallel. Winkel : (001) : (111) = 58°21,5', (111) : (1$\bar{1}$1) = 69°21'.

Nach einer Mittheilung von Maltschewsky (4) entsteht *dithions. Anilin* durch Zusammenbringen wässeriger Lösungen von Anilinsulfat und dithions. Baryum; dasselbe läfst sich aus alkoholischer Lösung durch Aether in kleinen, fast farblosen Nadeln fällen, welche sich an der Luft unter Bräunung sehr bald, bei 74° sogleich (ohne vorher zu schmelzen in Anilinsulfat und schweflige Säure) zersetzen.

O. Doebner (5) sowie auch Hanhart (6) fanden in einem Nebenproduct der Melachitgrünfabrikation eine Base der Zusammensetzung $C_{17}H_{22}N_2$ auf, welche sich als *Tetramethyldiamidodiphenylmethan* $CH_2\langle\begin{smallmatrix}C_6H_4N(CH_3)_2\\C_6H_4N(CH_3)_2\end{smallmatrix}$ erwies. Dieselbe erscheint in grofsen glänzenden verästelten Blättern, ist in Wasser unlöslich, löst sich schwierig in kaltem, leichter in heifsem Alkohol, sowie leicht in Aether, Benzol, Schwefelkohlenstoff und schmilzt bei

(1) Zeitschr. Kryst. 3, 170. — (2) Zeitschr. Kryst. 3, 408. — (3) JB. f. 1876, 794. — (4) Ber. 1879, 1487 (Corresp.). — (5) Ber. 1879, 810. — (6) Daselbst, 680 (Corresp.).

90°. Durch Oxydationsmittel wird sie in ein Chinon umgewandelt. Das *jodwasserstoffs. Salz* $C_{17}H_{22}N_2$, 2 HJ krystallisirt aus Wasser in Tafeln. Die Base läfst sich durch Synthese aus *Dimethylanilin* (2 Mol.) und Methylenjodür (1 Mol.) gewinnen mittelst Erhitzen auf 100° während 5 bis 6 Stunden in geschlossenem Rohr. Das erstarrte Rohproduct wird nach dem Auflösen mit Kali zersetzt, das abgeschiedene Oel durch Destillation im Wasserdampfstrom gereinigt und das hierdurch erhaltene krystallinische Product aus Alkohol umkrystallisirt. — Auch die von Hofmann und Martius (1) untersuchte *Base* $C_{19}H_{26}N_2$ hat Doebner durch Synthese erhalten und zwar mittelst Erhitzen von Aceton (1 Mol.), Dimethylanilin (2 Mol.) und Chlorzink (1 Mol.) im Rohr während einiger Stunden auf 150°. Das Chlorzink wird aus der Reactionsmasse durch Wasser entfernt, das unveränderte Dimethylanilin mit Wasserdampf abgetrieben und die im Rückstand hinterbleibende Base aus Alkohol umkrystallisirt. Sie zeigte sich mit dem von Hofmann und Martius erhaltenen Product durchaus identisch und besitzt demnach die Constitution $(CH_3)_2C\left\langle\begin{matrix}C_6H_4N(CH_3)_2\\C_6H_4N(CH_3)_2\end{matrix}\right.$ (*Tetramethyldiamidodiphenyldimethyl*).

C. Fischer (2) theilt Weiteres (3) über die Condensationsproducte tertiärer aromatischer Basen mit. Das schon beschriebene *Tetramethyldiamidotriphenylmethan* läfst sich zweckmäfsig auf die Weise bereiten, dafs man in einer Porcellanschale allmählich ein Gemisch von Bittermandelöl (1 Mol.) und Dimethylanilin (2 Mol.) mit einer dem angewendeten letzteren gleichen Menge festen Chlorzinks versetzt, nach der Einwirkung längere Zeit auf dem Wasserbade digerirt (wobei man, wenn die Masse dick geworden, mit Wasser wieder zum homogenen Brei verdünnt) so lange, bis nur noch ein schwacher Geruch nach Bittermandelöl auftritt und eine Probe mit Kali nur noch wenig Dimethylanilin abscheidet. Man trennt die entstandene Base da-

(1) JB. f. 1873, 706. — (2) Ber. 1879, 1685. — (3) JB. f. 1878, 458 f.

nach durch Decantiren von der Chlorzinklösung und reinigt sie durch Umkrystallisiren (aus Alkohol?). Das *chlorwasserstoffs. Salz* $C_{23}H_{26}N_2$, 2 HCl scheidet sich aus der Lösung der Base in concentrirter Salzsäure durch Zusatz von Alkohol und Aether ab. Es bildet concentrisch gruppirte farblose Nadeln und ist sehr hygroskopisch. Das *Jodmethylat* $C_{23}H_{26}N_2$, $2 CH_3J$ wird durch Digeriren der Base mit Jodmethyl in methylalkoholischer Lösung bei 100 bis 110° erhalten. Aus Wasser, worin es sich leicht löst, umkrystallisirt erscheint es in Blättchen oder Tafeln, die bei 218 bis 222° unter Zersetzung in die Componenten schmelzen. — In analogerWeise wie mittelst Benzaldehyd entsteht aus *Cuminol* und Dimethylanilin das *Tetramethyldiamidopropyltriphenylmethan*, ein aus Alkohol in langen farblosen, bei 118 bis 119° schmelzenden Nadeln krystallisirender Körper, welcher mittelst Braunstein in essigs. oder schwefels. Lösung in einen blaugrünen, dem Bittermandelölgrün (1) sehr ähnlichen Farbstoff übergeht. — Mit *Methylendimethyläther* (1 Mol.) bildet Dimethylanilin (2 Mol.) beim Erhitzen auf 120° im geschlossenen Rohr einen Körper der Formel $C_{17}H_{22}N_2[CH_2(C_6H_4N(CH_3)_2)_2]$, der sich aus Ligroïn oder Alkohol in dicken Tafeln oder Blättchen vom Schmelspunkt 91° abscheidet und identisch ist mit dem *Tetramethyldiamidodiphenylmethan* von Hanhart (2), Doebner (3) und Michler und Moro (4). — Auch *Acetal* giebt mit Dimethylanilin eine krystallisirte Base. — Durch Einwirkung von Dimethylanilin auf *Benzophenonchlorid* entsteht nach Fischer im Gegensatz zu den Angaben Pauly's (5), dessen Versuche genau wiederholt wurden, ein Product von der Formel $C_{21}H_{21}N$ (Pauly gab $C_{21}H_{19}N$ an), das im Uebrigen die von Pauly für das Seinige mitgetheilten Eigenschaften besitzt. — Im Anschlufs an vorstehende Versuche giebt Fischer über die Bereitung des Einwirkungsproducts von *Phtalylchlorid* auf Dimethylanilin (6) eine neue Vorschrift und berichtigt die An-

(1) Dieser JB.: technische Chemie. — (2) Dieser JB. S. 417. — (3) Dieser JB. S. 417. — (4) Dieser JB.: Sulfosäuren. — (5) JB. f. 1877, 684. — (6) JB. f. 1876, 696.

gaben über die Eigenschaften desselben. Zur Darstellung verfährt man genau analog der oben gegebenen für das Tetramethyldiamidotriphenylmethan. Das Rohproduct kocht man sodann mit Wasser aus zur Entfernung des unangegriffenen Dimethylanilins, löst den Rückstand in verdünnter Essigsäure, fällt die filtrirte grüne Lösung mit Alkali, löst das getrocknete Präcipitat in wenig Benzol und setzt etwas Ligroïn hinzu. Hierdurch werden zunächst Verunreinigungen in Form von Flocken entfernt und wird durch weiteren Zusatz des letzteren das *Dimethylanilinphtaleïn* (1) zum Theil ausgefällt. Um den Rest aus der Mutterlauge zu gewinnen, läfst man das nach dem Verdampfen der Lösungsmittel hinterbleibende dicke Oel an einem kühlen Orte stehen, prefst den danach erstarrten Brei ab, wäscht die Krystallmasse mit Ligroïn, wodurch ein grüner Farbstoff entfernt wird, löst in Benzol und versetzt mit Ligroïn bis zur beginnenden Trübung. Hierauf krystallisirt das Dimethylphtaleïn in *farblosen* spitzen, bei 188° schmelzenden Rhomboëdern. — Analog der oben erwähnten Einwirkung von Bittermandelöl auf Dimethylanilin geht diese auf *Anilin* (2) vor sich. Zu dem Ende werden 2 Mol. chlorwasserstoffs. Anilin mit der gleichen Menge Chlorzink und etwas Wasser zu einem homogenen Brei angerührt, diesem wird sodann ein Mol. *Bittermandelöl* hinzugefügt und die Masse auf 130 bis 140° bis zum Verschwinden des Geruchs nach letzterem erhitzt. Die Rohmasse zieht man mit verdünnter Essigsäure aus, versetzt mit concentrirter Natronlauge im Ueberschufs, schüttelt mit Aether aus und versetzt die ätherische Lösung mit verdünnter Essigsäure. Aus der essigs. Lösung läfst sich dann durch Alkali die neue Verbindung neben Anilin abscheiden, welch letzteres durch Destillation des Präcipitats mit Wasserdampf entfernt wird. Diese Verbindung (*Diamidotriphenylmethan?*) (3) läfst sich aus Ligroïn umkrystallisiren. Die sauren Lösungen derselben färben sich durch Oxydationsmittel schön roth; beim Erhitzen des *chlorwasserstoffs.*

(1) JB. f. 1876, 697. — (2) Ber. 1879, 1693. — (3) Vgl. Boettinger, Anilin gegen Benzalchlorid, dieser JB. S. 414.

Salzes auf 130 bis 140° wird ein rothvioletter Farbstoff gebildet; durch Behandeln mit *Jodmethyl* (bei 130° in methylalkoholischer Lösung) entsteht aus ihr *Tetramethyldiamidotriphenylmethan* (siehe oben) neben Bittermandelöl.

C. Wurster und A. Scheibe (1) haben Derivate des von Weber (2) dargestellten *Monobromdimethylanilins* (Schmelzpunkt 55°) bereitet. Durch Einwirkung einer Lösung von Natriumnitrit auf eine solche von 10 g Bromdimethylanilin in 20 g Salzsäure und 60 g Wasser gelöst entsteht wesentlich *p-Mononitrodimethylanilin* vom Schmelzpunkt 161 bis 163° (3), welches sich als gelber Niederschlag abscheidet, der zur Reinigung in Benzol gelöst und mit Ligroïn aus dieser Lösung abgeschieden werden kann. Die Mutterlauge hiervon enthält indefs noch ein anderes Product : *Nitrosomonobrommonomethylanilin* $C_6H_4Br, N{=}(CH_3)(NO)$. Dasselbe wird zunächst beim Verdunsten der Lauge als rothgelbe Masse erhalten, der durch Behandeln mit wenig Salzsäure ein rother Farbstoff und etwas Nitrodimethylanilin entzogen werden kann. Der jetzt weifs gewordene Rückstand liefert nach dem Waschen mit Salzsäure und Krystallisation aus Alkohol das reine Nitrosoproduct, welches bei 74° schmilzt und durch Zinn und Salzsäure unter Entweichen von Stickoxyd in *Monobrommonomethylanilin* übergeht, ein zwischen 259 und 260° siedendes, bei 11° schmelzendes Oel, das über die Siedetemperatur erhitzt sich unter Bildung eines in Alkohol mit rother Farbe löslichen Körpers zersetzt. Durch salpetrigs. Natrium in Salzsäure bildet es sogleich wieder das Nitrosoamin zurück. Dieses giebt (unter Entweichen von Stickoxyd) mittelst Essigsäureanhydrid ein *Acetylderivat* vom Schmelzpunkt 99°, welches mit einem direct aus dem Brommethylanilin erhaltenen Körper derselben Zusammensetzung identisch ist. — Durch Amylnitrit entstehen die gleichen Producte aus Bromdimethylanilin wie durch Natriumnitrit. — Um die eigenthümliche Bildung des p-Nitrodimethylanilins aus dem Bromdimethylanilin, welches als Metaderivat aufgefafst wird, näher zu beleuchten, haben

(1) Ber. 1879, 1816. — (2) JB. f. 1877, 467. — (3) Daselbst, 466.

Wurster und Scheibe direct *m-Monobromdimethylanilin* dargestellt aus m-Bromanilin (1), (Siedepunkt 241,5°), wobei sich die völlige Verschiedenheit der beiden Bromdimethylaniline ergab. Zur Darstellung wurde das Bromanilin (1 Mol.) mit Jodmethyl (3 Mol.) und Natronlauge im geschlossenen Rohr einige Stunden im Wasserbade erhitzt und das sich in gelblichen Krystallen (die nach der Reinigung aus Wasser in farblosen, bei 201° unter Zersetzung schmelzenden Blättchen erscheinen) abscheidende *Jodmethylat* $C_6H_4BrN(CH_3)_2$, CH_3J im luftverdünnten Raume destillirt. Das so gewonnene m-Monobromdimethylanilin siedet bei 259° und ist ein in einer Kältemischung erstarrendes und sodann bei 11° schmelzendes Oel. Uebrigens schmilzt auch das *Jodmethylat* des von Weber dargestellten *Bromdimethylanilins*, welches von Ihnen bereitet wurde, bei 185° unter Zersetzung und erscheint dieses hiernach der Parareihe angehörig. Um diefs näher zu prüfen, wurde von C. Wurster und A. Beran (2) *p-Monobromdimethylanilin* aus reinem p-Bromanilin (3) bereitet und dadurch die thatsächliche Identität dieses mit dem Weber'schen Körper erwiesen. Die Darstellung geschieht durch Erhitzen mit Jodmethyl (3 Mol.) im Wasserbade und Zersetzen der hierdurch abgeschiedenen Krystalle, welche sich gleichfalls mit einem von Wurster und Scheibe aus dem Weber'schen Körper bereiteten *Jodmethylat* identisch erwiesen (Schmelzpunkt 185°), mittelst Silberoxyd. Der Schmelzpunkt des so erhaltenen Körpers ist nach dem Angeführten 55°, der corrigirte Siedepunkt 264°.

C. Wurster (4) hat einige Methylderivate des *p-Phenylendiamins* beschrieben. Das zu ihrer Darstellung dienende *salzs. Nitrosodimethylanilin* (5) wurde aus 200 g Dimethylanilin, 500 g Salzsäure, 1000 g Wasser, Hinzufügen von etwas mehr als der äquivalenten Menge Natriumnitrit zu dieser Lösung unter guter Kühlung, Auswaschen und Abpressen des gebildeten gelben

(1) JB. f. 1874, 727. — (2) Ber. 1879, 1820. — (3) JB. f. 1874, 726. — (4) Ber. 1879, 522. — (5) JB. f. 1875, 667.

Niederschlags bereitet. Dasselbe geht durch Reduction, wie schon Schraube (1) fand, in *Dimethyl-p-Phenylendiamin* über, welches nach seiner Bildung (durch langsames Eintragen in Zinn und Salzsäure unter anfangs schwacher, später stärkerer Erwärmung) direct durch Eingiefsen in Natronlauge vom Zinn befreit werden, oder zweckmäfsiger als Zinndoppelsalz zunächst gewonnen und dann erst durch die Lauge im freien Zustande erhalten werden kann. Die entweder von der Lauge oben abgehobene oder aus dem zersetzten Zinnsalzmagma durch Aether extrahirte Base wird nach dem Trocknen bis zum Siedepunkte 250 bis 257° rectificirt und läfst sich das erstarrte Destillat zur Reinigung aus Benzol oder Ligroïn umkrystallisiren, beziehungsweise derart, dafs man es in wenig warmem Benzol löst und sodann allmählich warmes Ligroïn hinzufügt. Man entfernt sodann ein anfänglich ausfallendes Oel, wonach die Base in weifsen langen Nadeln ausfällt. Diese kann man endlich noch einmal durch eine zur völligen Lösung unzureichende Menge warmen Ligroïns reinigen. Im reinen Zustande zeigt der Körper den Schmelzpunkt 41° und den Siedepunkt 257°; er ist leicht in kaltem Wasser, sehr leicht in Alkohol, Benzol und Chloroform, etwas weniger in Aether und schwerer in Ligroïn löslich; mit Wasserdämpfen ist er wenig flüchtig. *Acetyldimethyl-p-phenylendiamin* $C_6H_4 . N(CH_3)_2 . NH(C_2H_3O)$ läfst sich mittelst des doppelten Gewichts Eisessig durch dreistündiges Kochen am Rückflufskühler aus der freien Base erhalten. Man rectificirt das Rohproduct bis zum Siedepunkte 360° und krystallisirt das erstarrte Destillat aus Benzol oder Ligroïn um. Dieses Acetylderivat schmilzt bei 130°, siedet bei 355°, löst sich in kaltem Wasser schwierig, in heifsem leicht und krystallisirt hieraus wie auch aus Benzol nach Zusatz von Ligroïn in weifsen silberglänzenden Blättchen. — Oxydationsmittel in verdünnter Lösung (Brom in Eisessig, Jod, Chlorkalk, Chromsäure, Eisenchlorid, salpetrige Säure) färben das freie Dimethyl-p-phenylendiamin schön roth. — *Tetramethyl-p-Phenylendiamin* $C_6H_4 . [N(CH_3)_2]_2$ (2)

(1) JB. f. 1875, 668. — (2) JB. f. 1868, 422.

entsteht durch Erhitzen von (10 g) Dimethyl-p-Phenylendiamin mit (8 g) Salzsäure und (8 g) Methylalkohol im geschlossenen Rohr auf 170 bis 180° und sodann auf 200°, sowie Zersetzen des hiernach gebildeten Products mit Natronlauge und Umkrystallisiren des ausgefallenen erstarrten Oels aus Ligroïn oder sehr verdünntem Alkohol. Aus der Mutterlauge der alkalischen Fällung läſst sich durch Ferrocyankalium (1) noch eine weitere Menge der Base als saures Ferrocyanat gewinnen. Im reinen Zustande bildet sie glänzende, bei 51° schmelzende, ohne Zersetzung bei 260° siedende weiſse oder schwachgelb gefärbte Blättchen, die schwer in kaltem, leichter in kochendem Wasser und verdünntem Alkohol, leicht in Ligroïn, sehr leicht in Alkohol, Aether und Chloroform löslich sind. Die wässerige Lösung färbt sich an der Luft tief violett und wird durch Oxydationsmittel blauviolett gefärbt. — Das *Jodmethylderivat* des Tetramethyl-p-Phenylendiamins $C_6H_4[N(CH_3)_2 . N(CH_3)_3J]$ erhält man durch Zusammenbringen der Base mit Jodmethyl. Es schmilzt bei 270° noch nicht und bildet weiſse silberglänzende, aus kochendem Alkohol oder heiſsem Wasser umzukrystallisirende Blättchen. — *Chlorwasserstoffs. Tetramethyl-p-Phenylendiamin* $C_{10}H_{16}N_2$, 2HCl erscheint in kleinen weiſsen, an der Luft sich röthlich färbenden Krystallen, deren *Platinverbindung* $C_{10}H_{16}N_2$, 2HCl, $PtCl_4$ ein gelbes Krystallpulver giebt. *Schwefels. Tetramethyl-p-Phenylendiamin* $C_{10}H_{14}N_2$, $2H_2SO_4$ zeigt schöne perlmutterglänzende Blättchen.

Im Anschluſs an diese Untersuchungen zeigte Derselbe (2), daſs das Nitrosodimethylanilin durch Oxydation mittelst übermangans. Kalis in ein Nitroderivat überging, das mit dem von Weber (3) dargestellten *Nitro-p-Dimethylanilin* sich identisch erwies und auch wahrscheinlich den gleichen von Schraube (4) erhaltenen Körper (der für diesen angegebene Schmelzpunkt 169° scheint auf einem Druckfehler (für 160°) zu beruhen) darstellt. Nach Wurster schmilzt der reine Körper nach der Darstellung von

(1) Fischer, JB. f. 1877, 449. — (2) Ber. 1879, 528. — (3) JB. f. 1875, 667 und f. 1877, 466. — (4) JB. f. 1875, 668.

Weber bei 162° und läfst er sich durch Zinn und Salzsäure leicht in Dimethyl-p-Phenylendiamin überführen.

R. Sendtner (1) studirte das Verhalten von *Dimethyl-p-phenylendiamin* (2) gegen Oxalsäureäthyläther. Erwärmt man gleiche Mol. dieser Körper mit einander, endlich bis zum Sieden des Gemisches, so bildet sich hauptsächlich *Dimethyl-p-phenylendiaminoxaminsäureäthyläther* C_2H_5-COO-CO . NH . C_6H_4 . $N(CH_3)_2$ neben *Di-p-amidodimethylphenyloxamid* und unverändertem Oxaläther. Die erstere Verbindung ist nicht in Wasser, schwierig in Aether und kaltem Alkohol, etwas leichter in kochendem Wasser und leicht löslich in warmem Alkohol, aus welcher Lösung sie in schwefelgelben Blättchen oder kurzen dicken, bei 117° schmelzenden Nadeln erhalten wird; mit Salzsäure und Schwefelsäure bildet sie leicht lösliche krystallisirende Salze. Durch Kochen mit alkoholischem Kali wird sie in *Dimethyl-p-phenylendiaminoxaminsäure* COOH-CO . NH . $C_6H_4(CH_3)_2$ übergeführt, deren Kaliumsalz aus der Reactionsmasse auskrystallisirt. Um dieses in die freie Säure zu verwandeln, stellt man zunächst das Baryumsalz dar, zersetzt dieses mit Schwefelsäure und reinigt die durch Verdampfen der Lösung erhaltene Säure aus kochendem Alkohol. Sie krystallisirt in grau gefärbten Nadeln vom Schmelzpunkt 192° (unter Gasentwicklung), ist leicht in Wasser, schwierig in kochendem und kaum in kaltem Alkohol oder Ligroïn löslich. — Alkoholisches Ammoniak führt den Dimethyl-p-phenylendiaminoxaminsäureäthyläther in gelinder Wärme leicht in *Mono-p-amidodimethylphenyloxamid* $CONH_2$-CO-NH . C_6H_4 . $N(CH_3)_2$ über, welches aus Wasser krystallisirt büschelförmig vereinigte, zwischen 257 bis 259° schmelzende Nadeln bildet, die in kochendem Alkohol schwierig, leichter in kochendem Benzol und nicht löslich in kaltem Alkohol wie Aether sind. Das *schwefels. Salz* $2(C_{10}H_{13}N_3O_2)$, H_2SO_4 erscheint wie das *chlorwasserstoffs.* in kleinen gelb oder rosa gefärbten Krystallen. — Das oben erwähnte *Di-p-amidodimethylphenyloxamid* $(CH_3)N$. C_6H_4 . CONH-CONH . $C_6H_4N(CH_3)_2$ trennt man von dem zugleich entstehenden

(1) Ber. 1879, 580. — (2) JB. f. 1875, 668 und dieser JB. S. 423.

beschriebenen Oxaminsäureäther mittelst warmen Alkohols, worin die erstere Verbindung unlöslich ist. Sie wird zur Reinigung zweckmäfsig aus kochendem Benzol oder Chloroform umkrystallisirt und bildet sodann kleine gelbe Nädelchen, welche bei 270° noch nicht schmelzen.

C. Wurster und R. Sendtner (1) haben das vom Ersteren (2) erhaltene *Dimethyl-p-phenylendiamin* näher untersucht. Der schon erwähnte, aus demselben durch Oxydationsmittel entstehende rothe Körper wird am besten mittelst Brom erhalten und bildet in diesem Falle ein *Bromderivat* von der Formel $C_8H_{11}N_2Br$. Zur Darstellung desselben setzt man vorsichtig zur 5 bis 10 procentigen Lösung der Base (2 Mol.) in Eisessig allmählich eine 10 procentige von Brom (3 Mol.) in Eisessig, bis ein grüner Niederschlag durch eine dunkelrothe Färbung entsteht. Diesen sammelt man, wäscht ihn mit Eisessig und sodann Aether und krystallisirt ihn mit der Vorsicht aus heifsem Alkohol um, dafs er mit demselben möglichst kurze Zeit in Berührung bleibt. Andernfalls entsteht eine violette Lösung der ursprünglichen Base. Der Körper $C_8H_{11}N_2Br$ bildet metallisch glänzende grüne Krystallflimmer, die sich mit hochrother Farbe in Wasser und Alkohol lösen, bei 146° schmelzen und in Lösung sowohl durch Stehen als schweflige Säure entfärbt werden. — Durch Einwirkung von salpetriger Säure auf den von Sendtner (3) erhaltenen *Oxaminsäureäther* des *Dimethyl-p-phenylendiamins* bildet sich *Mononitrodimethyl-p-phenylendiaminoxaminsäureäther* $[(NO_2)N(CH_3)_2]=C_6H_3-NH.CO.CO_2C_2H_5$, welches am besten auf folgende Weise dargestellt wird. Man erwärmt den Aether mit concentrirter Salzsäure bis zur Lösung, verdünnt diese mit dem achtfachen Vol. Wasser, läfst erkalten, giebt langsam salpetrigs. Natron bis zur Bildung eines gelbrothen Körpers (an der Oberfläche) hinzu und endlich Natriumcarbonat. Der Niederschlag wird nach dem Waschen aus heifsem Eisessig umkrystallisirt, wonach rothe, bei 152° schmelzende Nadeln des neuen Körpers entstehen. In Benzol ist er leicht, weniger in Aether

(1) Ber. 1879, 1803. — (2) Diesen JB. S. 425. — (3) Dieser JB. S. 425.

und kochendem Wasser und nicht in Ligroïn löslich. Das *chlorwasserstoffs. Salz* ist eine zerfließliche gelbe Masse. Durch Reduction dieser Nitroverbindung mittelst Zinn und Salzsäure in der üblichen Weise entsteht unter Abspaltung der Oxalylgruppe *Dimethyltriamidobenzol* $(NH_2)_2=C_6H_3-N(CH_3)_2$, welches durch Erstarrenlassen in einer Kältemischung in farblosen, bei 42 bis 44° schmelzenden und bei 298° siedenden Prismen erscheint, die in Wasser leicht löslich sind und aus Ligroïn umkrystallisirt werden können. Die Verbindung färbt sich an der Luft rasch blau; sie liefert mit Essigsäureanhydrid eine aus kochendem Wasser umkrystallisirbare *Acetylverbindung* $[N(CH_3)_2(NH_2)]=C_6H_3-NH \cdot CH_3CO + H_2O$ vom Schmelzpunkt 82°. Wasserfrei wird der Körper aus Benzol erhalten; er schmilzt sodann bei 153°. Dieses Dimethyltriamidobenzol läfst sich auch durch Reduction des von Weber (1) gewonnenen *Dinitrodimethylanilins* erhalten, wonach die *Constitution* des ersteren der Formel $[N(CH_3)_2]_{[1]}NH_{2[3]}NH_{2[4]}C_6H_3$ entspricht.

C. Wurster und H. F. Morley (2) untersuchten im Anschlufs an die Untersuchung des Ersteren über Tetramethyl-p-phenylendiamin (3) das *Tetramethyl-m-phenylendiamin* $C_6H_4[N(CH_3)_2]_2$. Dasselbe wird durch Methyliren des Phenylendiamins im geschlossenen Rohr (10 g Base, 16 g Salzsäure, 20 g Methylalkohol) während 8 Stunden auf 180 bis 190° erhalten. Man zersetzt das Rohproduct mit Natronlauge, hebt das aufschwimmende Oel ab und trocknet es über Kali. Die Lauge kann noch mit Aether ausgezogen werden. Der neue Körper bildet nach dem Destilliren ein bei 256° siedendes farbloses Oel, welches in einer Kältemischung nicht erstarrt und in Wasser wenig löslich ist. Das aus alkoholischer Lösung mit Salzsäure gewonnene, durch Zusatz von Alkohol und Aether niedergeschlagene *salzs. Salz* krystallisirt allmählich in durchsichtigen Krystallen. Es ist hygroskopisch und besitzt die Zusammensetzung $C_6H_4[N(CH_3)_2]_2, 2HCl + 2H_2O$; mit *Jodmethyl* vereinigt es sich unter Wärmeentbindung zu einer in Aether nicht, in Alkohol schwierig, in

(1) JB. f. 1877, 467. — (2) Ber. 1879, 1814. — (3) Dieser JB. S. 428.

Wasser leicht löslichen Verbindung, welche aus letzterem mefsbare Krystalle der Formel $C_6H_4[N(CH_3)_2]_2$, CH_3J, H_2O bildet. Sie schmilzt bei 192° unter Spaltung in die Componenten. — Durch Zufügen von *Brom* zu dem in Salzsäure gelösten Tetramethyl-m-phenylendiamin bis zur braunen Färbung entsteht ein gelber Krystallbrei, welcher nach dem Absaugen und Waschen mit Salzsäure und Aether sowie Umkrystallisiren aus Eisessig *chlorwasserstoffs. Dibromtetramethyl-m-phenylendiamin* $C_6H_2Br_2[N(CH_3)_2]_2$, 2 HCl repräsentirt. Aus diesem Salz, welches hygroskopisch ist, erhält man das freie Substitutionsproduct durch Natronlauge als ein nicht ohne Zersetzung destillirbares Oel. — Erwärmt man die Lösung des Tetramethyl-m-phenylendiamins in Eisessig mit Salpetersäure, so bildet sich aus der Lösung mit Wasser fällbares *Nitrosotrinitrotrimethyl-m-phenylendiamin* $C_6H(NO_2)[N_2(CH_3)_3NO]$, ein gelber, aus verdünntem Alkohol oder Benzol krystallisirender, bei 132° schmelzender Körper.

C. Wurster und E. Schobig (1) untersuchten das von Ersterem (2) erhaltene *Tetramethyl-p-phenylendiamin* in seinem Verhalten gegen Oxydationsmittel. *Brom* giebt mit der essigs. Lösung der Base anfangs einen blauen Körper, später (im Ueberschufs) ein in Aether und Eisessig fast unlösliches ziegelrothes Perbromid. Vortheilhafter wird der blaue Körper durch Ferricyankalium gewonnen, wenn man die schwefels. Lösung der Base mit einem Ueberschufs von Ferricyankalium versetzt, wodurch das *ferrocyanwasserstoffs. Salz* desselben in Form blauer Nädelchen ausfällt. Nach dem vorsichtigen Waschen mit Wasser (das Salz ist in diesem löslich) läfst sich die Verbindung bei 100° unverändert trocknen, sie besitzt die Zusammensetzung $C_{10}H_{14}N_2$, $H_4Fe(CN)_6$. — Setzt man zu einer Lösung von Tetramethyl-p-phenylendiamin (4 g) in Eisessig salpetrigs. Natrium (4 1/2 g), so bildet sich durch eine blaue eine schwach braun gefärbte Lösung, aus welcher mittelst kohlens. Natriums ein grauer Niederschlag erhalten wird, der durch Umkrystallisiren aus kochendem Wasser oder Benzol in glänzenden, grünlichgelben,

(1) Ber. 1879, 1807. — (2) Dieser JB. S. 423.

bei 98 bis 99° schmelzenden Blättchen oder breiten Tafeln erscheint. Sie sind *Nitrosotrimethyl-p-phenylendiamin* $C_6H_4=[N(CH_3)(NO)N(CH_3)_2]$. Dasselbe löst sich leicht in heifsem Wasser, Benzol, Chloroform und Aether, sowie in verdünnten Säuren, schwieriger in Ligroïn; die wässerige Lösung wird durch Luft oder Oxydationsmittel röthlich gefärbt. Durch concentrirte Salzsäure entsteht aus dem Nitrosamin unter Entbindung von Stickoxyd das salzs. *Salz* des *Trimethyl-p-phenylendiamins*, welches das gelbe krystallinische *Platindoppelsalz* der Formel $C_6H_4=[N(CH_3)_2NH(CH_3)]$, 2 HCl, $PtCl_4$ bildet. Die Base selbst entsteht besser mittelst Zinn und Salzsäure unter heftiger Reaction und wird aus dem Rohproduct nach dem Hinzufügen von Natriumhydroxyd direct mit Aether ausgeschüttelt. Sie bildet ein in Wasser wenig lösliches, bei 265° siedendes Oel, welches in einer Kältemischung nicht erstarrt und an der Luft oder durch Oxydationsmittel (Ferricyankalium) eine rothviolette Färbung annimmt. Verwendet man Natriumnitrit, so wird das Nitrosamin zurückgebildet. Durch Kochen während einiger Minuten mit Essigsäureanhydrid liefert die Base ein *Acetylderivat*, welches aus Wasser in wasserhaltigen, bei 78° schmelzenden Prismen, aus Alkohol und Ligroïn in Nadeln krystallisirt, die bei 95° schmelzen. Auch dieses giebt mit Oxydationsmitteln (Brom, salpetrige Säure) eine rasch verschwindende violette Färbung. — *Ueberschüssiges* Natriumnitrit bildet aus dem Tetramethyl-p-phenylendiamin nicht das Nitrosotrimethyl-p-phenylendiamin, sondern *Mononitronitrosotrimethyl-p-phenylendiamin* $NO_2-C_6H_3=[N(CH_3)_2N(CH_3)(NO)]$. Dasselbe fällt bei der Bereitung sogleich in langen orangerothen Nadeln aus, die aus Benzol oder Ligroïn umkrystallisirt werden können und sodann bei 87° schmelzen; dasselbe kann auch direct mittelst Natriumnitrit aus dem Nitrosotrimethyl-p-phenylendiamin erhalten werden; es liefert ein *Platindoppelsalz* der Formel $(NO_2-C_6H_3=[N(CH_3)_2N(CH_3)(NO)]HCl)_2$, $PtCl_4$, ist nicht in Wasser, leicht in Benzol und Chloroform, schwer löslich in Aether und Ligroïn. Auch Essigsäure und Alkohol lösen es auf. Durch Erhitzen mit Säuren giebt dieses Nitronitrosamin unter Entweichen von Stickoxyd *Mononitrotrimethyl-p-phenylen-*

diamin, dessen *Platinsalz* NO_2-C_6H_3=[N(CH$_3$)$_2$NH(CH$_3$)]HCl, PtCl$_2$ (?) orangegelbe Krystalle zeigt. Reducirt man es mit Zinn und Salzsäure, so geht es in *Trimethyltriamidobenzol* NH_2-C_6H_3[N(CH$_3$)$_2$NH(CH$_3$)] über, das mittelst Aether aus dem durch Natron zersetzten Zinnsalzmagma ausgeschüttelt und aus Ligroïn in kleinen weifsen, sich an der Luft allmählich rosa färbenden, bei 90° schmelzenden und bei 294° siedenden Nadeln erhalten werden kann. In Wasser ist es löslich, mit Natriumnitrit in essigs. Lösung giebt es eine tiefblaue Färbung, mit Essigsäureanhydrid eine bei 184° schmelzende, in weifsen Blättchen aus Wasser krystallisirende *Acetylverbindung* C_6H_3≡[N(CH$_3$)$_2$NCH$_3$(COCH$_3$)NH(COCH$_3$)]; das *Zinndoppelsalz* C_6H_3≡[N(CH$_3$)$_2$NH(CH$_3$)NH$_2$] 2HCl, 2SnCl$_2$ erscheint aus Wasser in schönen Krystallen.

Im Anschlufs an die vorjährige Mittheilung von Brunner und Brandenburg (1) hat H. Hassencamp (2) darauf aufmerksam gemacht, dafs auch durch Erhitzen von 1 Thl. Benzosulfochlorid mit 2 Thl. Dimethylanilin im Kolben auf dem Wasserbade ein tiefblauer Farbstoff sich bildet.

P. Monnet, F. Reverdin und E. Noelting (3) haben Ihre (4) Untersuchungen über *methylirte Aniline* und *Toluidine*, beziehungsweise die Farbstoffe daraus, ausführlicher mitgetheilt.

A. Krause (5) beschreibt Derivate des *p-Phenylendiamins*. Durch Einwirkung von Chlorkalk auf das chlorwasserstoffs. Salz desselben derart, dafs man es in Portionen von 1 bis 2 g in wenig Wasser gelöst unter Umschütteln rasch mit Chlorkalklösung versetzte, bis der entstehende Niederschlag fast rein weifs aussah (auf 1 Mol. salzs. Phenylendiamin 3 Mol. Cl), erhält man ein aus Alkohol in weifsen Nadeln krystallisirendes *Product* der Formel $C_6H_4Cl_2N_2$($C_6H_2Cl_2$(NH)$_2$?). Dasselbe ist in kaltem Wasser fast nicht, in heifsem schwer löslich und krystallisirt daraus wie auch aus Eisessig, Aether und Benzol in Nadeln. Mit Wasserdämpfen ist es unter theilweiser Zersetzung flüchtig, bei 124° zersetzt

(1) JB. f. 1878, 466; vgl. auch die von E. und O. Fischer daselbst S. 455 angeführte Abhandlung. — (2) Ber. 1879, 1275. — (3) Bull. soc. chim. [2] 31, 116. — (4) JB. f. 1878, 469. — (5) Ber. 1879, 47.

es sich unter Verpuffen, sobald man es langsam erhitzt; beim raschen Erhitzen (im Röhrchen über freiem Feuer) schmilzt es zu einer klaren Flüssigkeit. In concentrirter Schwefelsäure oder rauchender Salpetersäure löst sich der Körper leicht auf und wird er aus diesen Lösungen durch Wasser unverändert augefällt; er zeigt erheblich oxydirende Eigenschaften, z. B. gegen Jodkalium und Zinnchlorür, gegen welches letztere dieselben auch gemessen wurden und wodurch er in chlorwasserstoffs. p-Phenylendiamin zurückverwandelt wird. — Erhitzt man das Product $C_6H_4Cl_2N_2$ mit concentrirter Salzsäure (spec. Gewicht 1,2), so krystallisirt beim Erkalten eine chlorreichere Verbindung aus, entweder $C_6H_6Cl_4N_2$ oder $C_6H_4Cl_4N_2$, unter welchen Formeln die Analyse nicht definitiv entscheiden liefs; ihrem Verhalten nach besitzt sie die letztere Formel. Aus Alkohol krystallisirt sie in bei 218° schmelzenden röthlichen weichen Nadeln, die bei 200° sich zu schwärzen beginnen. In kaltem sowie warmem Wasser und kalter Salzsäure ist sie nicht, wenig in kochender concentrirter Salzsäure, leicht löslich in Aether, Alkohol, Benzol, Eisessig und Schwefelsäure, mit welcher sie ohne Zersetzung zu erleiden erwärmt werden kann. Zinnchlorür ist auf sie ohne Einwirkung, durch Salpetersäure wird sie in *Chloranil* übergeführt. — Durch Erwärmen mit Brom und Wasser in essigs. Lösung wird die Verbindung $C_6H_4Cl_4N_2$ zu *Dichlordibromchinon* $C_6Cl_2Br_2O_2$ oxydirt, welches sich gegen 200° verflüchtigt, in viel höherer Temperatur schmilzt, in siedendem Alkohol wenig, leichter löslich indefs in kochendem Eisessig sowie in Benzol ist. Das entsprechende, durch Zinnchlorür dargestellte *Hydrochinon* krystallisirt aus Alkohol, worin es leicht löslich ist, in breiten flachen Nadeln, die bei 230° zu einer schwarzen Flüssigkeit schmelzen. Das Dichlordibromchinon läfst sich mittelst Natronlauge und späterem Zusatz von Salzsäure in *Monochlormonobromanilsäure* verwandeln, welche aus concentrirten Lösungen als ein mennigrothes wasserfreies Pulver ($C_6ClBrO_2(OH)_2$) ausfällt, aus verdünnten mit 1 Mol. Krystallwasser krystallisirt. Sie sublimirt bei hoher Temperatur unter theilweiser Zersetzung, in Wasser ist sie mit dunkelrother Farbe löslich und wird sie aus dieser Lösung durch

Säuren wieder gefällt. Das *Natriumsalz* besitzt die Formel $C_6ClBr(ONa)_2O_2 + 4H_2O$, das *Kaliumsalz* $C_6ClBr(OK)_2O_2 + 2H_2O$, das *Silbersalz* $C_6ClBr(OAg)_2O_2$.

C. Rudolph (1) erwähnt in einer kurzen Mittheilung, dafs durch Einwirkung von Eisenchlorid auf *o-Diamidobenzol* (2) ein chlorwasserstoffs. Salz der Formel $C_{24}H_{18}N_6O$, 2 HCl, $5H_2O$ gebildet werde, dessen Base mit Schwefelsäure die Verbindung $C_{24}H_{28}N_6O$, H_2SO_4, $3H_2O$ liefert.

J. Cosack (3) hat einige Abkömmlinge der isomeren *Toluidine* beschrieben. *p-Tolylharnstoff* NH_2-CO-NHC_7H_7, aus p-Toluidinchlorhydrat und cyans. Kali erhalten, schmilzt bei 172° und krystallisirt in dicken Nadeln (4). *m-Tolylharnstoff* wird auf analoge Weise gewonnen; es krystallisirt aus Wasser in bei 142° schmelzenden Blättchen. *m-Ditolylharnstoff* $CO(NHC_7H_7)_2$, entsteht aus m-Toluidin und Chlorkohlensäureäther und bildet aus Alkohol farblose seideglänzende Nadeln vom Schmelzpunkt 217°. *o-Tolylurethan* C_2H_5O-CO-NHC_7H_7 bildet sich aus o-Toluidin und Chlorkohlensäureäther; es zeigt aus Ligroïn farblose, bei 42° schmelzende Tafeln (5).

R. Panebianco (6) berichtet über die Krystallform des *Mononitrotoluidins* $C_6H_3(CH_3)_{[1]}NO_{2[2]}NH_{2[4]}$. Es ist monoklin; a : b : c = 1,35781 : 1 : 1,75472; η = 125°10′. Beobachtete Formen (110), (001), (011), ($\bar{1}$12), ($\bar{7}$72). Spaltbarkeit vollkommen parallel (001); die Krystalle sind dichroïtisch. Winkel (011):(0$\bar{1}$1) = 110°14′, ($\bar{1}$12):($\bar{1}\bar{1}$2) = 82°15′, (110):(1$\bar{1}$0) = 95°58′, ($\bar{1}$10):(011) = 67°6′, (011) : ($\bar{1}$12) = 29°31′, ($\bar{1}$10) : ($\bar{1}$12) = 57°48′, (110) : (011) = 33°51′, ($\bar{1}$10) : ($\bar{7}$72) = 8°22′. Die Ebene der optischen Axen ist der Symmetrieebene parallel, die erste Mittellinie ist negativ und fast normal zur Grundfläche.

C. Wurster und C. Riedel (7) beschäftigten sich mit der Darstellung von *Nitrosoderivaten* des *Dimethyl-m-toluidins*. Das

(1) Ber. 1879, 2211. — (2) Vgl. Griefs, JB. f. 1872, 730. — (3) Ber. 1879, 1449. — (4) Vgl. Sell, JB. f. 1868, 426. — (5) Vgl. Lachmann, diesen JB. S. 850. — (6) Gazz. chim. ital. 9, 358. — (7) Ber. 1879, 1796.

zur Verwendung kommende letztere wurde durch Methyliren (bei 180 bis 190° im Rohr) von aus m-Nitro-p-acettoluid (1) gewonnenem reinen m-Toluidin bereitet, als eine bei 215° siedende Flüssigkeit. Von dieser wurden 10 g in einem Gemenge von 20 g Salzsäure und 30 g Wasser aufgelöst und unter Abkühlen allmählich mit einer gesättigten Lösung von äquivalentem salpetrigs. Natrium versetzt und wurde der entstandene Krystallbrei nach dem Waschen mit wenig Wasser und sodann salzsäurehaltigem Alkohol aus heifsem *salzsäurehaltigem* Wasser umkrystallisirt. Das so gewonnene *chlorwasserstoffs. Salz* des *Nitrosodimethyl-m-toluidins* $C_9H_{12}N_2O$, HCl erscheint in hell- bis grüngelben starken Nadeln, aus welchen die *freie Base* (mittelst kohlens. Natrons in warmer Lösung) sich als ein allmählich zu grünen Blättchen erstarrendes Oel abscheidet. Die Mutterlauge läfst sich durch Benzol ausschütteln. Aus Aether krystallisirt das so erhaltene *Nitrosodimethyl-m-toluidin* in bei 92° schmelzenden grünen Blättchen oder langen Nadeln, aus einer mit Ligroïn vermischten Chloroformlösung in moosgrünen Nadeln, aus Benzol in dunkelgrünen, benzolhaltigen, an der Luft verwitternden Krystallen, aus Wasser in Blättchen. Die Verbindung bildet mit Aminen (Anilin, Toluidin) stahlblaue Doppelsalze, wird durch Natronlauge in Dimethylamin und Nitrosokresol gespalten und giebt durch Kalilauge eine rothbraune Azoxyverbindung. Zur Darstellung des *Nitrosokresols* $C_7H_6(OH)(NO)$ trägt man in ein siedendes Gemenge von 90 Thl. Wasser und 10 Thl. Natronlauge (1,25 spec. Gewicht) 2 Thl. salzs. Nitrosodimethyl-m-toluidin ein, kocht bis zur bräunlichen Färbung der Flüssigkeit, versetzt nach dem Abkühlen mit verdünnter Schwefelsäure, schüttelt die Masse (Niederschlag und Flüssigkeit) mit Aether aus und verdampft diesen bis auf ein kleines Volum. Das nunmehr in Nadeln anschiefsende Nitrosokresol löst sich etwas in heifsem Wasser, leicht in Alkohol, Benzol, Chloroform und Eisessig und schwierig in Aether. Aus Eisessig krystallisirt es in

(1) Lorenz, JB. f. 1874, 747.

dicken Prismen. Zwischen 145 und 150° zersetzt es sich. Das daraus durch Essigsäureanhydrid gewonnene *Acetylderivat* fällt aus Alkohol in starken, bei 92° schmelzenden Prismen. Die eisessigsaure Lösung des Nitrosokresols scheidet durch Salpetersäure unter starker Erwärmung *Trinitrokresol* ab, eine aus Eisessig in prismatischen, bei 106° schmelzenden Krystallen krystallisirende Substanz. — *Nitrodimethyl-m-toluidin* läfst sich durch Versetzen einer wässerigen Lösung von salzs. Nitrosodimethyl-m-toluidin mit Kaliumpermanganat erhalten und mit Aether aus der Lösung ausziehen. Aus Eisessig und Alkohol fällt es in langen gelben, bei 84° schmelzenden Nadeln. — *Dinitrodimethyl-m-toluidin* entsteht durch Nitriren des in Eisessig gelösten Dimethyl-m-toluidins mittelst Salpetersäure. Es zeigt bei 107° schmelzende gelbe Nadeln; nitrirt man mit verdünnter Salpetersäure, so erhält man neben dem Mono- und Dinitroproduct noch ein *isomeres*, bei 168° schmelzendes *Dinitrodimethyl-m-toluidin*, welches kleine gelbe, in Alkohol schwieriger wie die isomere Verbindung lösliche Krystalldrusen zeigt. — *Monobromdimethyl-m-toluidin* erhält man mittelst Brom (im Original steht Salzsäure!) aus einer Lösung der freien Base in dem zwei- bis dreifachen Volum Salzsäure. Nach dem Eintragen giefst man die hellgelb gefärbte Flüssigkeit von einem Oele ab in gekühlte Natronlauge und krystallisirt sodann die allmählich aus einem anfangs ausfallendem Oel sich absondernden Krystalle nach dem Abpressen aus Alkohol um. Dieses Bromderivat bildet glänzende weifse, fettig anzufühlende Blättchen, die in Wasser nicht, in den übrigen gebräuchlichen Lösungsmitteln leicht löslich sind, bei 98° schmelzen und bei 276° sieden. — *Dimethyltoluylendiamin* läfst sich durch Reduction des *chlorwasserstoffs. Nitrosodimethyl-m-toluidins* mit Zinn und Salzsäure gewinnen. Man scheidet es am besten durch Extraction mittelst Aether aus dem mit Natronlauge zersetzten Zinndoppelsalz ab und krystallisirt es nach dem Erstarrenlassen in einer Kältemischung aus Benzol oder *Ligroïn* um. Die Base bildet Nadeln oder Prismen, löst sich leicht in Wasser, Alkohol, Aether und Chloroform, schwieriger in Benzol und Ligroïn, schmilzt bei 28° und siedet bei 270°. Die aus Benzol

oder Ligroïn umkrystallisirte *Acetylverbindung* schmilzt bei 158°. Das *Platindoppelsalz* hat die Formel $(C_{11}H_{15}N_2OCl)_2PtCl_4+4H_2O$. — *Tetramethyltoluylendiamin* CH_3-$C_6H_3[N(CH_3)_2]_2$ bildet sich aus der vorigen Verbindung durch Erhitzen mit Salzsäure und Methylalkohol im geschlossenen Rohr bei 180° als ein um 260° siedendes, nicht erstarrendes Oel, das sich mit *Jodmethyl* zu der Verbindung CH_3-$C_6H_3[N(CH_3)_2]_2$, JCH_3 vereinigt. Mit Eisenchlorid oder Natriumnitrit in essigs. Lösung giebt es eine blaue Färbung. — Die Eigenschaften und die Bildungsweise des Nitrosodimethyl-m-Toluidins können dazu dienen, den Nachweis des *m-Toluidins* im rohen Toluidin zu führen.

Ch. Rudolph (1) ist es gelungen, aus dem bereits von Strakosch (2) erhaltenen *Benzylacetamid*, dessen Schmelzpunkt Er übrigens den Angaben des Letzteren entgegengesetzt zu 57° fand, das bei 300° siedet und aus Aether oder Petroleumäther, worin es sich ziemlich schwer löst, in farblosen Blättchen krystallisirt, mittelst alkoholischen Kali's *Benzylamin* zu bereiten. Ueber die Eigenschaften des letzteren ist dem Bekannten (3) noch hinzuzufügen, daſs das *Platindoppelsalz* $(C_7H_9N.HCl)_2PtCl_4$ aus heiſser wässeriger Lösung in orangenfarbenen Tafeln, das *schwefels. Salz*, welches mittelst verdünnter Schwefelsäure bereitet wird, aus Wasser in durchsichtigen Krystallen anschieſst.

C. Bodewig (4) berichtet über die Krystallform von *Triäthylbenzylammoniumperjodid* $N(C_2H_5)_3C_7H_7J_3$ (5). Es ist monoklin, $a : b : c = 0{,}71417 : 1 : 0{,}55965$; $\beta = 67°16'$. Formen: $\infty P(110)$, $+P(\bar{1}11)$, $P\infty(011)$, $+2P2(\bar{1}21)$, $+2P2(\bar{2}11)$, $-P\infty(101)$, $\infty P\infty(010)$. Die Krystalle sind am besten aus Aceton langprismatisch zu erhalten mit der Spaltbarkeit nach ∞P. Winkel $(110):(1\bar{1}0) = 66°44'$, $(\bar{1}11):(\bar{1}\bar{1}1) = 54°25'$, $(\bar{1}10):(\bar{1}11) = 56°58'$.

A. Ladenburg und L. Rügheimer (6) haben einige

(1) Ber. 1879, 1297. — (2) JB. f. 1872, 651. — (3) JB. f. 1867, 510. — (4) Zeitschr. Kryst. 3, 410. — (5) JB. f. 1877, 478. Die falsche Formel daselbst ist zu corrigiren. — (6) Ber. 1879, 951.

Derivate des *Toluylendiamins* beschrieben. Erhitzt man letzteres (1 Mol.) im Kölbchen im Oelbade langsam während 36 Stunden auf 180° und trägt allmählich kleine Mengen *Acetophenon* (1 Mol.) ein, so erhält man eine dickflüssige Masse, die nach dem Ausziehen mit heifser verdünnter Salzsäure ein salzs. Salz in Nadeln ausscheidet, welches mittelst Thierkohle aus verdünnter Salzsäure umkrystallisirt werden kann. Die aus diesem Salz durch Natriumcarbonat in Freiheit gesetzte Base ist nach Ihnen identisch mit dem von Kelbe (1) beschriebenen *Benzenyl-o-toluylendiamin* $CH_3\text{-}C_6H_3(N{=}NH)C\text{-}C_6H_5$ *(Anhydrodiamidobenztoluidin)* (2), obschon die von Letzterem beschriebenen Eigenschaften des Körpers von den durch Sie gefundenen etwas abweichen. Sie stimmen indefs überein mit den Angaben von Carl Meyer (3). Der Körper bildet farblose Nadeln (unter dem Mikroskop rhombische Blättchen) vom Schmelzpunkt 240°, ist in Alkohol und Chloroform löslich und bildet ein in Nadeln aus wässeriger Lösung anschiefsendes *chlorwasserstoffs. Salz.* Das *schwefels. Salz* ist in kaltem Wasser fast nicht, in heifsem schwierig löslich; das *Platindoppelsalz* krystallisirt aus salzsäurehaltigem Alkohol in Nadeln. — Durch Zusammenbringen von *Acetessigäther* zu o-Toluylendiamin (gleiche Mol.) bildet sich unter schwacher Erwärmung die Verbindung $CH_3\text{-}C_6H_3{=}(NH)_2{=}C(CH_3)$ $.CH_2.COO.C_2H_5$, welche sich in zu Rosetten vereinigten Nadeln abscheidet und nach dem Abpressen anfangs aus Alkohol und später aus unter 100° siedendem Ligroïn umkrystallisirt werden kann. Ihr Schmelzpunkt liegt bei 82°; in Wasser ist sie unlöslich; in Salzsäure löst sie sich leicht und färbt sie sich in dieser wie in der alkoholischen Lösung durch Eisenchlorid blutroth. Erhitzt man die Verbindung auf dem Oelbade am Kühler allmählich auf 107 bis 116°, so destillirt Essigäther und es hinterbleibt *Aethenyltoluylendiamin* (4).

C. Hell und P. Schopp (5) haben in einem aus der Fabrik

(1) JB. f. 1875, 677. — (2) Demselben wurde übrigens die Formel C_6H_3. $CH_3(N{=}CNH_2OH)C_6H_5$ gegeben. — (3) Inauguraldissertation 1878. — (4) JB. f. 1875, 669. — (5) Ber. 1879, 723.

von Weiler und Söhne stammenden, zum Theil festen, zum Theil flüssigen Anilinrückstand neben *p-Toluylendiamin* (1) (hauptsächlich im festen Theil) ein *Toluylendiamin* (im flüssigen Theil) aufgefunden, das den Siedepunkt 283 bis 285° zeigte und in einer Kältemischung nicht erstarrte. Vielleicht ist es ein mit den bekannten Verbindungen isomerer Körper.

R. Nietzki (2) hat die Identität des von Ihm (3) dargestellten *p-Diamidotoluols* mit dem von Beilstein und Kuhlberg (4) erhaltenen Toluylendiamin erwiesen. Die Basen schmelzen bei 64 bis 65°, liefern dasselbe *Acetylderivat* (mittelst Essigsäureanhydrid; Schmelzp. 220°) und läſst sich aus ihren Chlorhydraten das gleiche Toluchinon (5) (Schmelzp. 67°) mittelst Eisenchlorid bereiten. Hiermit ist die Vermuthung von Ladenburg (6) über die Natur dieses Diamins bestätigt.

C. Bodewig (7) hat das von Ladenburg (8) dargegestellte *o-Tolubenzaldehydin* vom Schmelzpunkt 188 bis 191° gemessen. Die Krystalle sind monoklin; a : b : c = 0,61037 : 1 : 2,5023; $\beta = 85°37'$, mit den Formen : 0P(001), $-P\infty$(101), $+P\infty(\bar{1}01)$, $P\infty$(001), hellgelb, verlängert in der Richtung der Axe b und theils einfach, theils bilden sie Zwillinge nach 0P; sie sind gut spaltbar nach 0P; die Ebene der optischen Axen ist parallel $\infty P\infty$; die erste Mittellinie macht mit der normalen auf 0P einen Winkel von ungefähr $22^1/_2°$ für Gelb, nach hinten geneigt. Der optische Charakter ist positiv. Winkel : (001) : (011) = 68°10′, (001) : (101) = 72°2′, (001) : $(\bar{1}01)$ = 80°17′.

G. v. Bechi (9) erhielt *Toluylsuccinimid* $C_2H_4(CO)_2{=}N \cdot C_6H_4CH_3$, als Er gleiche Mol. Bernsteinsäure und o-Toluidin auf freiem Feuer destillirte. Wenn die Temperatur auf 320° gestiegen ist, wechselt man die Vorlage und fractionirt danach das jetzt übergehende Destillat bis zum Siedepunkt 343°. Das

(1) JB. f. 1861, 512. — (2) Ber. 1879, 2236. — (3) JB. f. 1877, 474. — (4) JB. f. 1871, 715. — (5) JB. f. 1877, 475. — (6) JB. f. 1878, 327. — (7) Zeitschr. Kryst. 3, 403. — (8) JB. f. 1878, 454. — (9) Ber. 1879, 25.

erhaltene feste Product wäscht man mit Aether und krystallisirt aus diesem um. Der reine Körper bildet glänzende Nadeln, schmilzt bei 75° und siedet bei 345°.

C. Bodewig (1) beschreibt die Krystallform von *Benzenyltolylsulfophenylamidin* (2) $\left(C_6H_5C\langle{}^{NHC_6H_4CH_3}_{N(C_6H_5SO_2)}\right)$. Es ist monoklin. a : b : c = 0,65006 : 1 : 0,53320; β = 69°16'; Formen ∞P(110), P∞(011), 0P(001). Die Krystalle sind farblos und nach der Symmetrieaxe hemimorph ausgebildet; Spaltbarkeit nach ∞P(110); die Auslöschungen stehen auf den Prismenflächen schief. Winkel (110) : (001) = 72°24', (1$\bar{1}$0) : (0$\bar{1}$1) = 59°50', (110) : (1$\bar{1}$0) = 62°38'.

Nach Messungen von Demselben (3) krystallisirt das *Benzoylsulfophenylimidchlorid* (4) $C_6H_5\text{-}C\langle{}^{Cl}_{N(C_6H_5SO_2)}$ triklin. a : b : c = 0,86249 : 1 : ? α = 87°59', β = 94°31', γ = 68°24'. Die farblosen, tafelförmig nach (001) ausgebildeten Krystalle zeigen die Formen : 0P(001), ∞P̆∞(010), ∞P̄∞(100), ∞P',(110). Winkel : (0$\bar{1}$0) : (100) = 68°9', (100) : (110) = 49°35,5', (001) : (0$\bar{1}$0) = 86°2', (001) : (100) = 84°20'. Eine Spaltbarkeit ist nicht nachweisbar.

Derselbe (5) untersuchte eine von Bernthsen dargestellte Verbindung : *Jodwasserstoffs. Benzimidothioäthyläther* $C_6H_5\text{-}C(NH)\text{-}S\text{-}C_2H_5$, HJ (Schmelzp. 142°) krystallographisch. Es zeigte sich monoklin, a : b : c = 1,1296 : 1 : 0,54107; β = 71°24'. Die stark glänzenden gelben Krystalle sind prismatisch entwickelt und zeigen die Formen : ∞P(110), ∞P∞(010), ∞P∞(100), 2P2(211), —P(111), P∞(011), P(1̄11), —2P∞(201), 0P(001); ihre Spaltbarkeit ist vollkommen nach ∞P(100). Winkel : (110) : (1$\bar{1}$0) = 94°1', (010) : (011) = 62°51', (011) : (1̄10) = 81°56,5'.

(1) Zeitschr. Kryst. 3, 408. — (2) JB. f. 1878, 752 (Wallach und Gofsmann). — (3) Zeitschr. Kryst. 3, 409. — (4) JB. f. 1878, 752. — (5) Zeitschr. Kryst. 3, 415.

Nach E. Wroblewsky (1) gelingt die Trennung der *Xylole* des Steinkohlentheers mit Hülfe der Umwandlung in die *Xylidine*. Dieselben werden mit Eisessig drei Tage lang erwärmt und nach der dadurch erfolgten Umwandlung (in eine feste Masse) der Destillation unterworfen. Die über 320° übergehenden Antheile enthalten das Acetxylidid (Schmelzp. 127°) des *α-m-Xylidins* (2), während die niedriger siedenden ein neues *Xylidin* $C_6H_3(CH_3)_{[1]}(CH_3)_{[2]}(NH_2)_{[4]}$ enthalten. Dieses wird auf die Weise rein gewonnen, dafs man die bis 310° siedenden Producte mit Natron zersetzt, mit Wasserdampf destillirt, das gewonnene Xylidin mit Eisessig erwärmt, wobei es nicht mehr erstarrt, wiederum bis 310° abdestillirt, diesen Antheil von Neuem zersetzt und endlich fractionirt. Der Körper bildet eine farblose, an der Luft sich bräunende Flüssigkeit vom Siedepunkte 215°, welche bei — 20° nicht erstarrt und das spec. Gewicht 0,9942 bei 20° besitzt. Das *chlorwasserstoffs. Salz* $C_6H_3(CH_3)_2NH_2$, $HCl + {}^1/_2 H_2O$ krystallisirt in grofsen dichten Tafeln, welche leicht sublimiren; das *salpeters. Salz* $C_6H_3(CH_3)_2NH_2$, HNO_3 bildet rhombische, leicht rosa gefärbte Tafeln, von denen sich 2,7 Thl. in 100 Thl. Wasser lösen. Das *saure schwefels. Salz* $C_6H_3(CH_3)_2NH_2$, $H_2SO_4 + 2{}^1/_2H_2O$ erscheint in glänzenden weifsen grofsen, in Wasser sehr leicht löslichen Tafeln. Das *saure oxals. Salz* $C_6H_3(CH_3)_2NH_2 . C_2H_2O_4$ ist nicht näher beschrieben. Durch Einwirkung von Chloracetyl auf die Lösung des Xylidins in Eisessig erhält man das *Acetxylidid* $C_6H_3(CH_3)_2NH . C_2H_3O$, eine aus Alkohol in weifsen Tafeln vom Schmelzpunkt 131 bis 132° krystallisirende Substanz. In Alkohol und Essigsäure ist sie leicht, in Wasser etwas schwieriger löslich.

M. Fileti und A. Piccini (3) erhielten durch Reduction des *Amygdalins* oder der *Bittermandelölessenz* (4) *Phenyläthylamin* $C_6H_5C_2H_4NH_2$ (5), eine flüssige Base. Erhitzt man deren Chlorhydrat bis zum Sieden, so zersetzt es sich unter Bildung

(1) Ber. 1879, 1226. — (2) JB. f. 1878, 795. — (3) Ber. 1879, 1308 und 1700 (Corresp.); Gazz. chim. ital. 9, 294. — (4) Vgl. JB. f. 1878, 982 und dieser JB.: Pflanzenchemie. — (5) Vgl. JB. f. 1874, 722 (Phenäthylamin).

eines Oels, das sich als *Styrol* erwies und mit Wasserdämpfen abdestillirt werden kann, sowie *salzs. Diphenyläthylamin* $(C_6H_5C_2H_4)_2NH.HCl$, welches in Wasser gelöst zurückbleibt. Nebenbei bildet sich noch Chlorammonium. Das salzs. Diphenyläthylamin krystallisirt aus heifser wässeriger Lösung in bei 265° schmelzenden Krystallen. Die Zersetzung läfst sich folgenden Gleichungen gemäfs deuten: 1) $2(C_6H_5\text{-}C_2H_4\text{-}NH_2 . HCl) = NH_4Cl + (C_6H_5\text{-}C_2H_4)_2NH.HCl$ und 2) $C_6H_5\text{-}C_2H_4\text{-}NH_2.HCl = NH_4Cl + C_6H_5\text{-}CH{=}CH_2$.

P. Spica (1) beschreibt Eigenschaften und Derivate des *Phenyläthylamins* (siehe oben) genauer. Die Base entsteht nach Ihm durch Reduction des Benzylcyanids mit Zink und Salzsäure neben *Diphenyläthylamin* und *Triphenyläthylamin* $(C_6H_5\text{-}C_2H_4)_3N$. Die Trennung dieser Körper geschieht durch die Chlorhydrate und zwar derart, dafs man zunächst aus dem Rohproduct durch Natronlauge die Basen in Freiheit setzt, mit Aether ausschüttelt und die ätherische Lösung mit verdünnter Salzsäure versetzt. Es fallen sodann durch Umschütteln und Hinstellen weifse Krystalle aus und durch Verdampfen der davon abfliefsenden wässerigen Lösung (die ätherische enthält unverändertes Nitril) zur Trockne, Aufnehmen des Rückstandes mit Alkohol und Verdunsten des Gelösten lassen sich noch weitere gewinnen. Sämmtliche Krystalle werden nun durch fractionirte Fällung der alkoholischen oder Chloroform-Lösung mit Aether gereinigt und erhält man sodann 1) in gröfster Menge bei 260° schmelzende perlmutterglänzende Schüppchen, bestehend aus *chlorwasserstoffs. Diphenyläthylamin* $(C_6H_5C_2H_4)_2NH.HCl$, dessen *Platindoppelsalz* $[(C_6H_5C_2H_4)_2NH.HCl]_2PtCl_4$ orangegelb erscheint; 2) in geringer Menge eine bei 216 bis 217° schmelzende Substanz, die sich als *chlorwasserstoffs. Monophenyläthylamin* $(C_6H_5C_2H_4)NH_2.HCl$ erwies und gleichfalls analog dem Diamin in perlmutterglänzenden Schüppchen krystallisirt, aber löslicher als dieses, namentlich in Wasser ist. Das *Platindoppelsalz* hingegen ist in Wasser oder Alkohol weniger löslich als das des Diamins;

(1) Gazz. chim. ital. 9, 555.

3) gleichfalls in geringer Menge ein zwischen 137 und 138° schmelzendes *chlorwasserstoffs. Triamin* des Phenyläthylamins $(C_6H_5 . C_2H_4)_3N . HCl$, das in breiten perlglänzenden Nadeln krystallisirt. Durch Zersetzung dieser Chlorhydrate mit Kali entstehen die entsprechenden Amine. *Monophenyläthylamin* $C_6H_5.C_2H_4.NH_2$ ist nach Ihm im Gegensatz zu den Mittheilungen Bernthsen's (1) eine bei 193° siedende (757,8 mm Druck), unangenehm riechende Flüssigkeit, welche etwas leichter als Wasser ist. Durch Kohlensäure, schon an der Luft, wird sie fest unter Bildung eines *Carbonats,* welches bei 87 bis 88° schmilzt. *Diphenyläthylamin* $NH(C_6H_5 . C_2H_4)_2$ siedet unter gewöhnlichem Druck über 360° und unter 603 mm zwischen 335 und 337° und löst sich nur sehr wenig (im Gegensatz zu dem Monoamin, welches darin ziemlich löslich ist) in Wasser. — *Triphenyläthylamin* ist gleichfalls ein in Wasser sehr wenig lösliches Oel. — *Monophenyläthylharnstoff* NH_2-CO-$NH(C_6H_5 . C_2H_4)$ wird aus dem Chlorhydrat des Monoamins und Kaliumcyanat bereitet. Er bildet weiſse, bei 112° schmelzende, in heiſsem Wasser und Alkohol leicht lösliche Prismen. Der analog entstehende *β-Diphenyläthylharnstoff* NH_2-CO-$(C_6H_5C_2H_4)_2N$ bildet gleichfalls weiſse, bei 108 bis 109° schmelzende Prismen.

P. Monnet, F. Reverdin und E. Nölting (2) haben das *Dimethylnaphtylamin* (3) durch Chromsäuregemisch in *Naphtochinon* (4) überführen können und analog der von Nietzki (5) bewirkten Ueberführung von Anilin in Chinon und p-Diamidotoluol in Toluchinon auch das Naphtylamin mittelst desselben Oxydationsmittels. Dieses (1 Thl.) wurde zu dem Ende in 6 Thl. Schwefelsäure und 25 Thl. Wasser gelöst und dem Gemisch sodann unter Abkühlen $2^1/_2$ Thl. gepulvertes Kaliumdichromat hinzugefügt. Das entstehende Präcipitat wird abgepreſst und aus Aether gereinigt; auch die Mutterlaugen können mit Aether

(1) JB. f. 1875, 681 und Ann. Chem. 184, 307. — (2) Bull. soc. chim. [2] 32, 552. — (3) JB. f. 1878, 473. — (4) JB. f. 1868, 392; f. 1873, 510. — (5) JB. f. 1877, 475 und 644.

ausgeschüttelt werden. Neben dem Chinon bildet sich bei der Oxydation noch Phtalsäure und ein brauner unlöslicher Körper.

Nach C. Bodewig (1) krystallisirt *Diphenylamin* monoklin in tafelförmigen Krystallen. Der Prismenwinkel beträgt circa 90°.

W. Suida (2) fand, dafs sich durch Schmelzen von *Carbazol* (3) (5 bis 10 g) mit der zehn- bis zwölffachen Menge Oxalsäure auf freiem Feuer ein Körper $C_{13}H_9NO$ bildet, welcher als *Anhydro-o-amidophenylbenzoësäure* C_6H_4-CO-NH-C_6H_4 betrachtet werden mufs. Aus der blau aussehenden Rohmasse wird der Körper durch Ausziehen derselben mit heifsem Wasser und Benzol, Aufnehmen des Rückstandes mit heifsem Alkohol und Abdestilliren des letzteren gewonnen. Er zeigt mikroskopische Krystallaggregate, beim Reiben Kupferglanz und besitzt eine intensiv blauviolette Farbe. Schmelzendes Kali verändert ihn nicht. Concentrirte Schwefelsäure löst ihn mit blauer Farbe auf und giebt diese Lösung, welche durch Wasser zersetzt wird, mit Salpetersäure : salpetrige Säure, farbige Lösungen und Niederschläge. Auch in Eisessig ist er löslich, dagegen nicht in Wasser, Benzol oder Petroleumäther. Die mittelst raschem Zusatz von Kaliumhydroxyd zur Lösung gewonnene *Kaliumverbindung* $C_{13}H_{10}NO_2K$ ist ein gelblicher amorpher Niederschlag, die durch *Essigsäureanhydrid* entstehende Verbindung $C_{13}H_8(C_2H_3O)NO$ ein in allen Lösungsmitteln unlöslicher grauer Körper. Trägt man die blaue Verbindung in warme Salpetersäure vom spec. Gewicht 1,45 ein und giefst die carminrothe Lösung in Wasser, so erhält man als Niederschlag ein Gemenge von einem *Dinitro-* und einem *Tetranitrosubstitutionsproduct*. Letzteres wird demselben durch Alkohol und Eisessig entzogen; es bildet eine hellgelb gefärbte Masse von der Formel $C_{13}H_7(NO_2)_4NO_2$; der Rückstand giebt nach dem Reinigen aus Kalilauge (Auflösen und Ausfällen) das Dinitroderivat $C_{13}H_9(NO_2)_2NO_2$ in braungelben Flocken. Durch Eintropfen von Brom in die Lösung des blauen

(1) Zeitschr. Kryst. 3, 411. — (2) Ber. 1879, 1403. — (3) JB. f. 1872, 654.

Körpers in Eisessig bildet sich ein unlösliches blaues *Bromderivat* von der wahrscheinlichen Formel $C_{13}H_8Br_4NO_2$.

H. Schmidt und G. Schultz (1) berichten Weiteres über *δ-Diamidodiphenyl* (2). Die Darstellung desselben sowie die Trennung vom isomeren Benzidin geschieht zweckmäfsig auf die Weise, dafs man direct Azobenzol in alkoholischer Lösung mit einer aus abgewogenen Mengen Zinn bereiteter salzsäurehaltiger Lösung von Zinnchlorür am Rückflufskühler auf dem Wasserbade erwärmt, die nach meistens heftiger Reaction gewonnene Masse vom Alkohol befreit, den Rückstand mit Schwefelsäure versetzt und abfiltrirt. Das Filtrat, welches den neuen Körper mit wenig Benzidin (welches fast völlig im Rückstande als Sulfat verbleibt) enthält, wird durch Abdampfen vom Reste des letzteren befreit und erhält man ersteren sodann aus dem zweiten Filtrat durch Ausziehen mit Aether nach Hinzufügung von Natronlauge, Abdampfen des Aethers und Fractioniren des Rückstandes bis zum Siedepunkte 263° nebst Anilin als Spaltungsproduct. Zum Unterschiede von dem Benzidin (3) ist das δ-Diamidodiphenyl in Wasser fast nicht und dessen schwefels. Salz sehr leicht darin löslich (schwefels. Benzidin ist in Wasser so gut wie unlöslich). Das *Chlorid* des δ-Diamidodiphenyls $C_{12}H_{12}N_2$, HCl ist im Gegensatz zu dem gleichen des *Benzidins* (welches Sie durch Kochen des von Zinin (4) gewonnenen Chlorids des Benzidins $C_{12}H_{12}N_2$, 2HCl mit Wasser erhielten und welches sich schwerlöslich in diesem erwies) sehr leicht in Wasser löslich; aus rauchender Salzsäure scheidet es sich in langen farblosen Nadeln ab. Auch die Diacetylverbindung (2) ist in ihren Eigenschaften von dem Diacetylbenzidin (5) erheblich verschieden, dessen Schmelzpunkt sie übrigens im Gegensatz zu Strakosch (5) bei 317° fanden. Die Untersuchungen des Letzteren ergänzend, haben Schmidt und Schultz noch dargethan, dafs in der Mutterlauge von der Bereitung des Diacetylbenzidins *Monoacetylbenzidin* $C_6H_4 . NH_2-C_6H_4NH(C_2H_3O)$, ein

(1) Ber. 1879, 486. — (2) JB. f. 1878, 475. — (3) JB. f. 1862, 419. — (4) J. pr. Chem. 36, 96. — (5) JB. f. 1872, 653.

bei 199° schmelzender, aus verdünntem Alkohol in sternförmig gruppirten Nadeln erscheinender, in Wasser schwer, in Alkohol leicht löslicher Körper enthalten ist.

R. Nietzki und E. N. Witt (1) haben sich mit der Darstellung und Untersuchung von *Nitro-* und *Amidodiphenylaminen* beschäftigt. Die früher von Witt (2) dargestellten isomeren *Dinitrodiphenylamine* können zweckmäfsiger auf die Weise bereitet werden, dafs man das Diphenylamin allmählich in das gekühlte Gemisch von Alkohol, Eisessig, Amylnitrit und Salpetersäure einträgt und hiernach das Ganze 24 Stunden lang sich selbst überläfst und das auf die Weise entstandene Gemisch der Nitrosokörper mit einer Mischung von gleichen Theilen Alkohol und Salzsäure bei gewöhnlicher Temperatur zersetzt. Die Trennung der Isomeren läfst sich besser als nach dem früher (3) benutzten Verfahren mittelst Alkohol allein auf die Weise erreichen, dafs man das mit letzterem gewaschene Rohproduct in so viel heifsem Anilin löst, dafs eine Probe beim raschen Erkalten nichts auskrystallisiren läfst. Darauf wird ein gleiches Volum Alkohol hinzugefügt und erkalten lassen, wonach fast ausschliefslich rothes *(o-)Dinitrodiphenylamin* ausfällt. Die Mutterlauge giebt nach dem Abdestilliren der Lösungsmittel und Umkrystallisiren des Rückstandes aus hochsiedendem Benzin reines gelbes *(p-)Dinitrodiphenylamin,* einen Körper, der aus allen Lösungsmitteln, je nach der Temperatur und Concentration der Lösung, entweder in glänzenden Prismen oder in voluminösen wolligen Massen erhalten werden kann. Zink und Essigsäure (nicht Zinn und Salzsäure) reducirt ihn zu *p-Diamidodiphenyl* (4), dessen Schmelzpunkt übrigens jetzt zu 158° angegeben wird, während o-Dinitrodiphenylamin auf diesem Wege in *o-Diamidodiphenylamin* verwandelt wird, ein dickflüssiges Oel, welches durch Essigsäureanhydrid in ein *Acetylderivat* $C_{12}H_{11}N_3(C_2H_3O)_2$ übergeht, das aus Alkohol in hübschen, meist röthlich gefärbten Nadeln vom Schmelzpunkt 203° ausfällt. Aus

(1) Ber. 1879, 1399. — (2) JB. f. 1878, 458. — (3) Daselbst, 459. — (4) Daselbst, 468.

diesem bildet sich durch Erhitzen mit concentrirter Salzsäure auf 130 bis 150° das *Chlorhydrat*, dessen *Platinverbindung* $C_{12}H_{12}N_2(HCl)_2$, $PtCl_4$ (die übrigens mit Wasser krystallisirt) schöne gelbe Nadeln bildet. — Durch Reduction von Mononitrodiphenylamin (1) erhält man *Monoamidodiphenylamin*, das am besten durch das *schwefels. Salz* (durch Schütteln der ätherischen Lösung der Base mit Schwefelsäure gewonnen) gereinigt werden kann. Dasselbe $[(NH_2\text{-}C_6H_4\text{-}NH\text{-}C_6H_5)_2, H_2SO_4]$ krystallisirt aus heifsem Wasser mit Hülfe von Thierkohle in silberglänzenden Blättchen, aus welchen das reine Amin am besten mittelst Ammoniak gleichfalls in feinen glänzenden Blättchen ausfällt. Diese schmelzen bei 61° und gehen durch Erwärmen mit Essigsäureanhydrid in ein bei 158° schmelzendes, aus verdünntem Alkohol in glänzenden Nadeln oder Blättchen anschiefsendes *Acetylderivat* $C_{12}H_{11}N_2(C_2H_3O)$ über. Die Salze der Base liefern durch Oxydationsmittel (Eisenchlorid) rothe bis grüne Färbungen oder grüne Niederschläge.

A. W. Hofmann (2) ist es geglückt, durch Behandeln von Phenylbenzamid und Schwefel (zu *gleichen* Mol.; 2 Thl. des ersteren und 1 Thl. des letzteren) beim Siedepunkte der Masse einen Körper der Formel $C_{13}H_9NS$ zu erhalten, der die eigenthümliche Constitution $C_6H_4{<}{}^{N}_{S}{>}C\text{-}C_6H_5$ (*Benzenylamidophenylmercaptan*) aufwies. Aus dem Rohproduct wird der Körper durch Auskochen mit Salzsäure, Hinzufügen von Wasser zur Lösung und mehrfaches Umkrystallisiren des Präcipitats aus etwas unzureichender Menge Alkohol gewonnen. Er zeigt farblose Nadeln vom Schmelzpunkt 115°, die nach Theerosen und Geranien riechen, nahe bei 360° destilliren und sich auch in Aether und Schwefelkohlenstoff lösen. Mit Salzsäure und Platinchlorid liefert die Base ein *Platindoppelsalz* in haarförmigen Krystallen, mit Goldchlorid ein in feinen Nädelchen anschiefsendes *Goldsalz* $2(C_{13}H_9NS, HCl)AuCl_3$. Erhitzt man sie mit Kalihydrat (10 g auf 20 g KOH, so spaltet sie sich in *Amidophenyl-*

(1) JB. f. 1878, 458. — (2) Ber. 1879, 2359; vgl. Merz u. Weith, JB. f. 1870, 760.

sulfhydrat (1) und Benzoësäure. Dieses Sulfhydrat ist sehr leicht, schon an der Luft, oxydirbar. Die dadurch entstehende Verbindung läfst sich entweder durch Kaliumdichromat oder vortheilhafter durch Eisenchlorid (Hinzufügen zur kalten salzs. Lösung des Amidophenylsulfhydrats) bereiten. Sie scheidet sich durch letzteres Mittel sehr bald in concentrisch vereinigten Blättern ab, welche das *Chlorhydrat* eines *Disulfids* von der Formel $S_2(C_6H_4NH_2)_2$ (2) repräsentiren. In kaltem salzsäurehaltigem Wasser ist das Salz fast nicht, in heifsem jedoch löslich und liefert es ein in rothbraunen Massen sich abscheidendes *Platindoppelsalz*. Die freie Base, durch Ammoniak aus dem Chlorhydrat erhalten, bildet Blättchen vom Schmelzpunkt 93°, welche in Wasser nicht löslich sind, aus siedendem Alkohol indefs leicht krystallisirt werden können und durch Schwefelwasserstoff (Einleiten in die Lösung des salzs. Salzes) in das Amidophenylsulfhydrat zurückverwandelt werden können, welches im Uebrigen ein gelbliches, allmählich erstarrendes Oel bildet. Es läfst sich daraus der Körper $C_{13}H_9NS$ mit Leichtigkeit sowohl durch Benzoylchlorid als Benzotrichlorid zurückverwandeln; vielleicht ist dieser die Schwefelverbindung der analogen, von Ladenburg (3) erhaltenen Sauerstoffverbindung (Aethenylamidophenol).

H. Hübner und E. Simon (4) beschreiben einige Derivate des *Anhydrobenzoyldiamidobenzols* (5). — *Diäthylanhydrobenzoyldiamidobenzol-Trijodid* $C_6H_4N_2C . C_6H_5, 2 C_2H_5, 3 J$ ist bereits früher (6) erwähnt; es entsteht aus dem *Diäthylanhydrobenzoyldiamidobenzol*, welches durch Jodäthyl aus der Anhydrobase sich bildet und in dunkelrothbraunen Blättchen oder hellbraunen, bei 154 bis 155° schmelzenden Nadeln erscheint, die in kaltem nicht, in warmem Wasser wie in kaltem Alkohol wenig und leicht löslich in kochendem Alkohol sind. — *Diäthylanhydrobenzoyldiamidobenzoljodid* $C_{17}H_{19}N_2J[C_6H_4(C_6H_5 . C .$

(1) JB. f. 1872, 642. — (2) Vielleicht isomer mit dem von Schmidt erhaltenen *Pseudodithioanilin*, JB. f. 1878, 461. — (3) JB. f. 1876, 698. — (4) Ber. 1879, 1242. — (5) JB. f. 1874, 741. — (6) JB. f. 1877, 486.

$N_2(C_2H_5)_2J)$?} hinterbleibt, wenn das Trijodid in alkoholischer Lösung mit Bleisuperoxyd gekocht wird. Die Verbindung ist in Wasser nicht ohne Zersetzung löslich. — *Diäthylanhydrobenzoyldiamidobenzolhydroxyd* $C_{17}H_{19}N_2OH$, aus dem vorhergehenden Körper durch Erhitzen mit Kalilauge gewonnen, ist in Wasser, Alkali- und Ammonlösung nicht, leicht löslich in kochendem Alkohol, Benzol, Chloroform und Petroleum. — *Diäthylanhydrobenzoyldiamidobenzolchlorid* $C_{17}H_{19}N_2Cl$, 2 H_2O läfst sich aus der freien Base durch Chlorwasserstoff bereiten; es zeigt farblose, im Licht sich färbende Tafeln. Das Wasser entweicht erst bei 125°; es bildet das *Platindoppelsalz* $(C_{17}H_{19}N_2Cl)_2$ $PtCl_4$ in Form eines krystallinischen orangegelben Niederschlags. — Das *Sulfat* $C_{17}H_{19}N_2SO_4H$, H_2O krystallisirt in derben farblosen Tafeln, die bei 120° das Wasser verlieren; das *Nitrat* ist ein nicht krystallisirendes Oel. — Den Aethylderivaten entsprechen die folgenden Amylderivate. *Diamylanhydrobenzoyldiamidobenzol-Trijodid* $C_6H_4(N_2)C.C_6H_5$, 2 C_5H_{11}, J_3 hat schon früher (1) Erwähnung gefunden, ebenso das *Jodid* $C_{13}H_9N_2$ $(C_5H_{11})_2J$; aus diesem läfst sich durch Natriumhydroxyd das *Diamylanhydrobenzoyldiamidobenzolhydroxyd* $C_6H_4.(N_2).C.C_6H_5$ $(C_5H_{11})_2OH$ darstellen, ein Körper, der sich aus Alkohol in derben farblosen glasglänzenden Krystallen abscheidet, welche sich in Wasser nicht, in den übrigen gebräuchlichen Lösungsmitteln hingegen leicht lösen, bei rascher Erwärmung zwischen 80 und 81°, bei langsamer hingegen zwischen 90 und 92° schmelzen. Das *Chlorid* $C_{23}H_{31}N_2Cl$, H_2O bildet sich aus dem Hydroxyd durch wässerige Salzsäure, es krystallisirt in farblosen, derben, in Wasser löslichen Krystallen, woraus das *Platinsalz* $(C_{23}H_{31}N_2Cl)_2$ $PtCl_4$ als krystallinischer orangegelber Niederschlag erhalten werden kann. Das *Nitrat* $C_{23}H_{31}N_2NO_3$, HNO_3, aus dem Hydroxyd durch Salpetersäure bereitet, erscheint in farblosen, in Wasser löslichen, bei 90° schmelzenden Tafeln.

H. F. Morley (2) hat auf *Mono-* und *Diäthylendiphenyldiamin* salpetrige Säure reagiren lassen und ist dadurch zu *Nitro-*

(1) JB. f. 1877, 486. — (2) Ber. 1879, 1793.

soderivaten dieser Körper gelangt. — Zur Darstellung des zu verwendenden *Aethylendiphenyldiamins* (1) fand Er es zweckmäfsig, Aethylenbromür (1 Mol.) mit Anilin (4 Mol.) am Rückflufskühler auf dem Wasserbade bis zum Eintreten einer heftigen Reaction zu erwärmen. Die erstarrte Masse wird mit Wasser behandelt und das ungelöste Diamin aus einem Gemenge gleicher Vol. Alkohol und Wasser, worin es ziemlich schwer löslich ist, umkrystallisirt. Es bildet so glänzende, bei 63° schmelzende Blättchen. In das Nitrosoderivat werden dieselben auf die Weise umgewandelt, dafs man 5 g derselben mit 25 g Salzsäure, mit 150 g Wasser verdünnt, auflöst und langsam mit einer Auflösung von Natriumnitrit (2 Mol.) versetzt. Der gelblichgrüne Niederschlag wird sodann nach dem Auswaschen mit Wasser aus Eisessig umkrystallisirt, wodurch schwach gefärbte, bei 157° schmelzende Blättchen des *Aethylendiphenyldinitrosoamins* der Formel $C_2H_4(N(C_6H_5)NO)_2$ entstehen. Der Körper ist in Wasser, kaltem Alkohol und Aether nicht, in heifsem Alkohol, Benzol und Eisessig dagegen löslich. — Das zu den Versuchen dienende *Diäthylendiphenyldiamin* (1) konnte besser durch Erhitzen der Componenten im geschlossenen Rohr auf 100 bis 200° gewonnen werden, oder auch aus Aethylendiphenyldiamin mit Methylalkohol und Salzsäure auf dieselbe Weise bei 180°. Zur Umwandlung in das Nitrosoproduct fügt man zu 1 g des Amins nach dem Auflösen in 20 g Salzsäure und 700 g Wasser eine Lösung von 1 g salpetrigs. Natron, filtrirt nach einer halben Stunde von einem ausgeschiedenen Harz ab, versetzt das Filtrat mit Ammoniumcarbonat, wäscht und trocknet den entstehenden grünlichgelben Niederschlag, löst ihn in Aceton, fügt die zweifache Menge Alkohols hinzu und verdampft auf $^1/_3$ des Volums. Es bilden sich auf die Weise kurze schwarze Nadeln von *Dinitrosodiphenyldiamin* $C_{18}H_{16}N_4O_2$, die bei 180° sich völlig zu zersetzen scheinen, durch alkoholisches Kali in einen rothbraunen, durch Kaliumpermanganat in einen gelben (wahrscheinlich eine Nitroverbindung) Körper sich verwandeln. Durch Zinn und

(1) JB. f. 1858, 388.

Salzsäure liefert der Körper *Diäthylendiphenylentetramin* $(C_2H_4)_2 \equiv (N(C_6H_4)NH_2)_2$, silberglänzende Blättchen vom Schmelzpunkt 221°, die aus Alkohol umkrystallisirt werden können. In diesem wie in Aether und Benzol sind sie schwer löslich. Die Lösungen werden an der Luft rosa und geben mit Eisenchlorid eine tief violette Färbung.

C. Gräbe und W. Knecht (1) haben eine dem *Carbazol* homologe Verbindung aus dem Steinkohlentheer abgeschieden, welche anfänglich von Brunck und Vischer darin beobachtet war. Diese erhielten denselben aus Anthracenrückständen durch Sublimation in gelblichgrünen Blättchen, welche durch Ausziehen mit siedendem Eisessig oder besser (nach Gräbe und Knecht) mit Benzol und Umkrystallisiren des Rückstandes aus heifsem Anilin sowie Sublimation der erhaltenen Krystalle zu reinigen sind. Ganz rein und farblos erhält man den Körper nur durch Schmelzen mit Kalihydrat oder aus dem unten beschriebenen Acetylderivat. Derselbe hat die Zusammensetzung $C_{16}H_{11}N$, löst sich in kaltem Alkohol und Benzol so gut wie nicht, sehr wenig in siedendem Benzol wie Eisessig und in heifsem Anilin ziemlich mit blauer Fluorescenz; kalte Schwefelsäure nimmt ihn mit gelber Farbe auf. Das *Acetylderivat,* $C_{16}H_{10}N(CH_3CO)$, mittelst Essigsäureanhydrid beim Erhitzen auf 220 bis 240° (während 6 bis 7 Stunden) gewonnen, löst sich leicht in siedendem Alkohol und krystallisirt daraus in farblosen, bei 121° schmelzenden Prismen, deren Lösungen blaue Fluorescenz zeigen. Die *Nitrosoverbindung* $C_{16}H_{10}N(NO)$ wurde mittelst salpetrigs. Kalis durch Eintragen desselben in die mit einem Gemenge von Aether und Essigsäure übergossene Verbindung $C_{16}H_{11}N$ bereitet. Nach Verlauf von 4 bis 5 Tagen filtrirt man die Lösung, wonach aus dem Filtrat der Körper in gelben Nadeln ausfällt. Diese zeigen aus Aether umkrystallisirt den Schmelzpunkt 240°, sind in diesem wie Benzol leicht, in Alkohol ziemlich löslich, lösen sich in Schwefelsäure und alkoholischem Kali mit rothvioletter Farbe und werden durch Natriumamalgam zu dem Körper $C_{16}H_{11}N$ re-

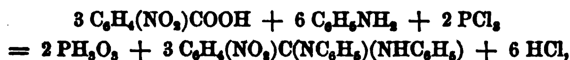
(1) Ber. 1879, 341.

ducirt. Durch Jodwasserstoff wird letzterer in eine farblose Base, durch Chromsäure in ein bei 310° schmelzendes, in röthlichgelben Nadeln krystallisirendes *Chinon* verwandelt. — Nach einer weiteren (1) Mittheilung kommt der Verbindung $C_{16}H_{11}N$ die Constitution $[(C_6H_4).(C_{10}H_6)]{=}NH$ zu, ist also *Phenylnaphtylcarbazol,* wie sich aus der Synthese desselben mittelst β-Phenylnaphtylamin ergab, welches letztere zu dem Ende in Dampfform durch ein glühendes Rohr geleitet wurde.

A. Rosenstiehl (2) macht zu der Abhandlung von E. und O. Fischer (3) über *Rosaniline* Bemerkungen, welche darin gipfeln, dafs Diese Seine (4) älteren Untersuchungen nicht genügend berücksichtigt hätten, wonach 1) dafs *α-Rosanilin* mit dem von Ihnen untersuchten *Pararosanilin* identisch sei, 2) ein *β-Rosanilin (Orthorosanilin)* existire, welches Sie mit dem Hofmann'schen *α-β-Rosanilin* verwechselt hätten.

C. Gräbe (5) hat das Vorkommen von *Paraleukanilin* (6) in der Fuchsinschmelze nach Vermuthungen von Diehl erwiesen. Am besten läfst es sich aus dem Chrysanilin abscheiden, welches aus der Mutterlauge von der Fuchsingewinnung erhalten wird; die Mutterlauge des ersteren läfst auf stärkeren Zusatz von Salpetersäure ein farbloses Salz ausfallen, welches nahezu reines salpeters. Paraleukanilin darstellt.

W. Weith (7) hat die schon früher von Ihm vermuthete Constitutionsformel des *Carbotriphenyltriamins* (8) $[C_6H_4(NH_2)\text{-}C{=}(NC_6H_5).(NHC_6H_5)]$ neuerdings durch Synthese des letzteren mittelst p-Nitrobenzoësäure und Anilin dargethan. Zu dem Ende wurden diese mit Phosphortrichlorid nach der Gleichung :



$$3\,C_6H_4(NO_2)COOH + 6\,C_6H_5NH_2 + 2\,PCl_3$$
$$= 2\,PH_3O_3 + 3\,C_6H_4(NO_2)C(NC_6H_5)(NHC_6H_5) + 6\,HCl,$$

während zweier Stunden im Oelbade auf 180 bis 190° erhitzt. Die tiefblau und metallglänzend erscheinende Reactionsmasse

(1) Ber. 1879, 2243. — (2) Bull. soc. chim. [2] 31, 18. — (3) JB. f. 1878, 477. — (4) Siehe die JB. f. 1869, 693 erwähnten Abhandlungen. — (5) Ber. 1879, 2241. — (6) JB. f. 1878, 479. — (7) Ber. 1879, 101. — (8) JB. f. 1877, 346.

wird zur Entfernung von Nebenproducten (Rosanilin und vielleicht auch Violanilin) mit Wasser und verdünnter Chlorwasserstoffsäure gekocht und hiernach sogleich mit Zinn und Salzsäure reducirt. Das durch Verdampfen der vom Zinn befreiten Flüssigkeit gewonnene chlorwasserstoffs. Salz der Base reinigt man mittelst Thierkohle. Das so in langen farblosen Nadeln erhaltene Salz erwies sich mit dem *chlorwasserstoffs. Carbotriphenyltriamin* identisch, sowie die daraus gewonnene Base mit dem Carbotriphenyltriamin. — Dieses wird durch ein Gemisch von gleichen Vol. concentrirter Salzsäure und Wasser (Erhitzen während zwölf bis fünfzehn Stunden auf 155 bis 160°) in Anilin und *p-Amidobenzoësäure* gespalten, welche letztere durch die Eigenschaften und Salze völlig erkannt wurde. Diese spaltete sich durch Erhitzen mit wässeriger Salzsäure auf 160 bis 180° in Kohlensäure und Anilin, wodurch das frühere (1) Resultat sich erklärt.

Diazo- und Azoverbindungen; Indigo.

P. Friedländer (2) hat die Krystallform des *benzolsulfins. Diazobenzols* (3) bestimmt. Krystallsystem : rhombisch, a : b : c = 0,6180 : 1 : 0,2159; dunkelrothe, nach b dick tafelartig ausgebildete Krystalle der Combination $m = \infty P (110)$, $b = \infty \breve{P} \infty$ (010), $d = \breve{P} \infty (011)$. Optische Axenebene (100), b erste Mittellinie; eine natürliche Platte nach b (010) ergab für den Axenwinkel in Oel folgende Werthe : für Lithiumlicht $2 H_\alpha = 84^0 27'$, für Natriumlicht $2 H_\alpha = 81^0 48'$; für grünes Licht waren die Krystalle undurchsichtig. Doppelbrechung stark positiv. Nach (100) findet eine deutliche Spaltbarkeit statt.

S. Gabriel (4) hat die Einwirkung *von Cyankalium* auf die *Salze einiger Diazoverbindungen* studirt. Beim Eintragen

(1) JB. f. 1877, 346. — (2) Zeitschr. Kryst. 3, 175. — (3) W. Königs, JB. f. 1877, 493. — (4) Ber. 1879, 1637; vgl. Griefs, JB. f. 1876, 714.

einer kalten wässerigen Lösung von *Diazobenzolsulfat* oder *Diazobenzolnitrat* in eine kalte Lösung von Cyankalium entsteht eine orangegelbe Trübung, welche sich beim heftigen Agitiren sehr bald zu feinen Krystallen verdichtet. Durch Lösen in Alkohol und Abscheiden mit Wasser gereinigt bildet der Körper lohbraune, breite, derbe, bei 69° schmelzende Prismen von der Zusammensetzung $C_8H_6N_4$(= C_6H_5 . N=N . CN . HCN). Der Körper ist sehr zersetzlich, beim Kochen mit Wasser liefert er Blausäure, ein rothes mit den Wasserdämpfen flüchtiges Oel, aufserdem ein braunes Harz und eine nicht näher untersuchte, in feinen Nadeln krystallisirende Substanz. Die auf analoge Weise aus *p-Bromdiazobenzol* dargestellte Verbindung schmilzt bei 127,5° und ist ebenfalls sehr leicht zersetzlich. Die etwas beständigere entsprechende *p-Diazotoluolverbindung* schmilzt bei 77,5° und krystallisirt aus Alkohol in rothgelben Tafeln oder Nadeln.

Hierzu macht P. Griefs (1) eine Bemerkung und giebt gleichzeitig an, dafs das *Diazobenzol* mit *Ferricyanwasserstoffsäure* eine Verbindung von der Formel $(C_6H_5N_2)_3 . H_3Fe_2C_{12}N_{12}$ eingeht, mit *Nitroprussidwasserstoffsäure* erzeugt es einen Körper $C_6H_5N_2$. $HFeC_5N_5(NO) + H_2O$. Beide Substanzen krystallisiren gut und sind verhältnifsmäfsig sehr beständig. — Auch mit *Uebermangansäure* liefern das Diazobenzol und ähnliche Körper salzartige, mit merkwürdig explosiven Eigenschaften ausgestattete Verbindungen.

P. Weselsky und R. Benedikt (2) haben durch Vermischen der Lösungen von Diazobenzol-, Diazoparatoluol- und Diazoparaphenolsalzen mitPhloroglucin- oderNaphtylaminlösungen einige Azoverbindungen dargestellt. Das *Azobenzolphloroglucin* $(C_6H_5\text{-}N{=}N)_2{=}C_6H(OH)_3$ wird erhalten, wenn man stark verdünnte Lösungen von 1 Mol. Phloroglucin, 2 Mol. salpeters. Anilin und 2 Mol. salpetrigs. Kalium vermischt. Die anfangs klare Flüssigkeit trübt sich nach kurzer Zeit durch Ausscheidung eines schön rothen Körpers, der sich als amorpher Niederschlag zu Boden setzt. Durch Auflösen in concentrirter Schwefel-

(1) Ber. 1879, 2119. — (2) Ber. 1879, 226.

säure, Ausfällen mit Wasser und Umkrystallisiren aus Alkohol kann das Azobenzol-Phloroglucin in Form mikroskopischer Krystalle erhalten werden. In ähnlicher Weise verläuft die Reaction, wenn man Lösungen von schwefels. Diazobenzol und Phloroglucin zusammenbringt. Am Schönsten erhält man die Verbindung jedoch durch Wechselwirkung einer warmen alkoholischen Phloroglucinlösung aus 1 Mol. Phloroglucin mit einer Lösung von 2 Mol. Diazoamidobenzol in Alkohol. Die Flüssigkeit färbt sich rasch blutroth und gesteht beim Erkalten zu einem Haufwerke von Krystallen, zu deren vollständiger Reinigung ein einmaliges Umkrystallisiren aus Alkohol oder Benzol genügt. Der Körper, welcher ein Farbstoff ist, bildet mikroskopische Blättchen von goldbrauner Farbe, welche sich in concentrirter Schwefelsäure mit rubinrother Farbe lösen, ohne Veränderung zu erleiden. — *p-Azotoluolphloroglucin* $(CH_3 . C_6H_4 - N{=}N)_2{=}C_6H(OH)_3$ wird auf die gleiche Weise wie die vorige Substanz erhalten und unterscheidet sich von derselben nur durch eine lebhafter rothe Farbe und die Fähigkeit, in langen feinen Nadeln zu krystallisiren. In concentrirter Schwefelsäure ist sie mit carmoisinrother Farbe löslich. Sie hat ein sehr starkes Färbevermögen für Schafwolle und Seide und giebt je nach der Dauer des Ausfärbens gelbe bis zinnoberrothe Töne. — *p-Azophenolphloroglucin* $OH . C_6H_4{-}N{=}N{-}C_6H_2(OH)_3$ entsteht in zwei isomeren Modificationen bei der Einwirkung von Phloroglucin auf salpeters. Paradiazophenol, welche durch Alkohol trennbar sind. Die lösliche Modification bildet ein rothes krystallinisches, 3 Mol. H_2O enthaltendes Pulver, welches in concentrirter Schwefelsäure und in Alkalien mit dunkel orangerother Farbe löslich ist. Die in Alkohol unlösliche Modification bildet in trockenem Zustande eine grüne, metallglänzende, amorphe Masse. Zur Reinigung wird sie in Schwefelsäure gelöst und durch Zusatz von Wasser zu der kirschrothen Lösung als rother Niederschlag gefällt. Auch die Lösung in Alkalien ist roth gefärbt. — Die Azobenzol-, Parazotoluol- und Parazophenolverbindungen des Naphtylamins können durch Vermischen der verdünnten alkoholischen Lösungen der entsprechenden schwefels. Diazokörper

mit alkoholischer Naphtylaminlösung dargestellt werden. Sofort beginnt eine Ausscheidung nadelförmiger, die Flüssigkeit ganz erfüllender Krystalle der Schwefelsäureverbindungen der Azoderivate, welche durch Umkrystallisiren aus Weingeist rein erhalten werden. Daraus lassen sich die freien Basen durch Zusatz von Ammoniak als gelbbraune Niederschläge abscheiden. Sie werden durch Filtriren, Trocknen und Umkrystallisiren aus heißsem Benzol gereinigt. Das *Azobenzolnaphtylamin* C_6H_5-N=N-$C_{10}H_6 . NH_2$ wurde schon vor längerer Zeit von Griefs (1) dargestellt und als *Diazobenzolamidonaphtol* beschrieben. Das *schwefels. Azobenzolnaphtylamin* $(C_6H_5$-N=N-$C_{10}H_6 . NH_2)_2H_2SO_4$ + $4 H_2O$ bildet mikroskopische, sammetschwarze Nadeln, welche sich in Wasser sehr schwer, in Alkohol leichter und mit carmoisinrother Farbe auflösen, von Aether aber gar nicht aufgenommen werden. Alkalien zerlegen das Salz unter Abscheidung der Base. — *p-Azotoluolnaphtylamin* $CH_3 . C_6H_4$-N=N-$C_{10}H_6 . NH_2$ ist in Wasser unlöslich, in Alkohol und Benzol löslich und bildet rubinrothe, bei 145° schmelzende Krystallblätter. Das *schwefels. Salz* krystallisirt mit 3 Mol. H_2O in stahlblauen Nadeln, die bei 105° unter Verlust des Krystallwassers schön grün werden. In Alkohol ist es mit carmoisinrother Farbe löslich. — *p-Azophenolnaphtylamin* $OH . C_6H_4$-N=N-$C_{10}H_6 . NH_2$ + $3H_2O$ krystallisirt in orangefarbigen, langen, büschelförmig gruppirten Nadeln, die beim Trocknen bei 100° nur 2 Mol. Wasser verlieren und dabei dunkelbraun werden. Das *Sulfat* $(C_{16}H_{13}N_3O)_2 . H_2SO_4$ + $6 H_2O$ ist in Wasser fast unlöslich, in Alkohol mit blauer, in verdünnter Essigsäure mit blauvioletter Farbe löslich und krystallisirt in grünen Nadeln.

E. Fischer (2) hat Seine (3) Untersuchungen über *Hydrazinverbindungen* fortgesetzt und ausführliche Mittheilungen über *Aethylhydrazin* und *Diäthylhydrazin* gemacht. — Ueber die Bildung des Aethylhydrazins aus Diäthylharnstoff und Aethylphenylharnstoff wurde schon früher berichtet; für die Darstellung

(1) JB. f. 1866, 444; vgl. diesen JB. S. 464. — (2) Ann. Chem. **199**, 281. — (3) JB. f. 1875, 705; f. 1876, 728; f. 1877, 494; f. 1878, 490.

des Körpers empfiehlt Fischer jetzt folgende Methode. 50 g Diäthylharnstoff werden in 200 g Wasser und 35 g concentrirter Schwefelsäure gelöst und dem abgekühlten Gemisch die berechnete Menge salpetrigs. Natron in kleinen Portionen zugesetzt. Der gröfste Theil des Nitrosodiäthylharnstoffs scheidet sich als rothgelbes Oel aus und wird abgehoben; den Rest gewinnt man durch Extraction mit reinem Aether. Die Ausbeute ist quantitativ. Dann werden je 30 g des Nitrosamins in 180 g Alkohol, in welchem 120 bis 150 g Zinkstaub suspendirt sind, gelöst und das mit Eiswasser gekühlte Gemisch unter häufigem Umschütteln allmählich mit 60 bis 70 g Eisessig in sehr kleinen Portionen versetzt. Die Temperatur wird am besten zwischen 8 bis 12° gehalten und darf 20° nicht übersteigen. Die Reduction dauert unter diesen Bedingungen 1½ bis 2 Stunden und ist beendet, wenn durch weiteren Zusatz von Eisessig keine Erwärmung mehr eintritt und eine abfiltrirte Probe bei Zugabe von Wasser und wenig Salzsäure kein Nitrosamin abscheidet. Nach einigem Stehen wird vom Zinkstaub abgegossen, mit höchst concentrirter (1 : 1) Natronlauge versetzt und solange mit Aether ausgeschüttelt, bis eine Probe Fehling'sche Lösung kaum mehr verändert. Nach dem Abdestilliren des Aethers und Alkohols wird der Rückstand mit concentrirter Salzsäure angesäuert und zur Entfernung der letzten Alkoholreste längere Zeit in offenen Schalen auf dem Wasserbade erwärmt. Das so erhaltene syrupartige Gemenge der Hydrochlorate von Diäthylcarbamid und *Diäthylsemicarbazid* (Diäthylhydrazinharnstoff) wird 10 bis 15 Stunden mit dem drei bis vierfachen Vol. rauchender Salzsäure gekocht, wobei die verdampfende Säure von Zeit zu Zeit ersetzt wird. Schliefslich wird stark eingedampft, das gebildete Hydrazin mit Salzsäure als salzs. Salz gefällt, dieses abfiltrirt, in Wasser gelöst, wieder mit Salzsäure ausgefällt und endlich durch höchst concentrirte Kalilauge zerlegt. Durch trockenes Aetzkali wird die Base abgeschieden, abgehoben, mit Aetzkali getrocknet und destillirt, endlich noch mit wasserfreiem Baryt behandelt und nochmals destillirt. Die freie Base bildet in reinem Zustande eine leicht bewegliche farblose Flüssigkeit von ätherischem, nur schwach

an Ammoniak erinnerndem Geruch und siedet unter einem Drucke von 709 mm constant bei 99,5°. Sie ist aufserordentlich hygroskopisch und besitzt schon bei gewöhnlicher Temperatur eine hohe Dampftension; in Folge dessen bildet sie an feuchter Luft dicke weifse Nebel und löst sich in Wasser und Alkohol mit starker Wärmeentwicklung. Sie wirkt stark ätzend und zerstört Kork und Kautschuck in kurzer Zeit. In Alkohol, Aether, Benzol und Chloroform ist sie leicht, in sehr concentrirten Alkalien schwer löslich. Von Licht und Luft wird sie nicht merkbar verändert. Mit Säuren bildet sie saure und neutrale Salze. Ueber das Mono- und Dichlorhydrat wurde schon früher berichtet; das *Sulfat* krystallisirt aus heifsem Alkohol in feinen glänzenden Blättern; in Wasser ist es sehr leicht löslich. Das *Oxalat* bildet aus Alkohol glänzende Nadeln. Von Oxydationsmitteln wird das Aethylhydrazin in alkalischer Lösung eben so leicht wie die Phenylverbindung zerstört. Die Base reducirt Fehling'sche Lösung schon in der Kälte, wobei beträchtliche Mengen von Stickstoff und einem brennbaren indifferenten Gase entweichen. In ähnlicher Weise wird sie von Silber- und Quecksilberoxyd zersetzt. Bei Anwendung des letzteren Agens bildet sich aufserdem, wie es scheint, stets eine nicht unbeträchtliche Menge Quecksilberäthyl. In saurer Lösung ist das Aethylhydrazin gegen oxydirende Agentien beständiger; das Hydrochlorat wird von Quecksilberchlorid selbst in der Wärme sehr langsam unter Abscheidung von Calomel zersetzt; ähnlich verhält sich das Sulfat gegen Silbersalze. Dagegen wird die Base durch Bromwasser auch in saurer, stark gekühlter Lösung sofort unter Stickstoffentwicklung gänzlich zerstört. Von den gewöhnlichen Reductionsmitteln wird sie nicht verändert. Gegen Blei-, Nickel-, Kobalt- und Eisensalze verhält sie sich ähnlich wie Ammoniak; nur behält der aus Kobaltoxydulverbindungen entstehende Niederschlag, durch die reducirende Wirkung der Base vor dem Einflufs der Luft geschützt, längere Zeit seine blaue Farbe unverändert, und das aus Eisenchlorid gefällte Hydroxyd verwandelt sich beim Erwärmen in Oxyduloxydhydrat. Neutrale Kupferchloridlösung wird durch die Base sofort entfärbt; die

schwach gelbe Lösung scheidet jedoch erst beim Erwärmen Kupferoxydul ab. Mit Chloroform und alkoholischem Kali erwärmt giebt die Base selbst in sehr kleinen Mengen die Hofmann'sche Isonitrilreaction noch sehr deutlich. Mit Aldehyden verbindet sie sich aufserordentlich leicht, unter heftiger Erwärmung und Abspaltung von Wasser. Von Säurechloriden (Benzoyl-, Phtalyl-, Paranitrobenzoylchlorid) wird sie leicht in amidartige Derivate verwandelt, von welchen besonders das mit p-Nitrobenzoylchlorid schön krystallisirt. Jodäthyl liefert ein Gemenge verschiedener Basen, darunter auch Diäthylhydrazin. Von den gewöhnlichen Aminbasen und den secundären Hydrazinen trennt man das Aethylhydrazin als schwer lösliches Hydrochlorat und von den primären aromatischen Hydrazinen durch Extraction der wässerigen Lösung mit Aether, wobei die Fettbase nicht aufgenommen wird.

E. Fischer und H. Troschke (1) haben die Derivate des *Aethylhydrazins* untersucht. Die Harnstoffabkömmlinge entstehen aus der Base mit Cyansäure, Isocyansäureäthern und Senfölen nach bekannten Methoden. *Aethylsemicarbazid* $C_2H_5.NH.NH.CO.NH_2$ bildet sich, wenn äquivalente Mengen von reinem cyans. Kalium und neutralem salzs. Aethylhydrazin in concentrirter wässeriger Lösung langsam bis zum Sieden erhitzt werden. Nach dem Erkalten fällt man den in Wasser leicht löslichen Harnstoff durch vorsichtigen Zusatz von festem Aetzkali aus und extrahirt das abgeschiedene schwach gefärbte Oel mit Chloroform. Die stark eingedampfte Chloroformlösung scheidet auf Zusatz von Aether die Verbindung in feinen glänzenden Blättchen ab, welche im Vacuum getrocknet die Zusammensetzung $C_3H_9N_3O$ haben. Der Körper ist in Wasser und Alkohol sehr leicht, in Alkalien und Aether schwer löslich und schmilzt bei 105 bis 106°. Von Quecksilberoxyd und Fehling-scher Lösung wird er erst in der Wärme angegriffen, dagegen von salpetriger Säure auch in kalter verdünnter Lösung sofort unter starker Gasentwicklung vollständig zerstört. — *Aethyl-*

(1) Ann. Chem. **199**, 294.

phenylsemicarbazid $C_2H_5.NH.NH.CO.NH.C_6H_5$ (isomer mit der früher (1) beschriebenen eben so genannten Verbindung $C_6H_5.NH.NH.CO.NH.C_2H_5$ aus Phenylhydrazin und Isocyansäureäther) entsteht bei der Einwirkung von Isocyansäurephenyl auf Aethylhydrazin in ätherischer Lösung. Beim Verdunsten des Aethers bleibt der Harnstoff als weifse Krystallmasse zurück. Zur Trennung von kleinen Mengen Diphenylharnstoff und polymerem Carbanil, welche stets in dem Rohproducte enthalten sind, wird dasselbe in kalter verdünnter Schwefelsäure gelöst, filtrirt und durch Alkalien wieder abgeschieden. Er schmilzt bei 111 bis 112°, ist in Alkohol sehr leicht, in heifsem Wasser ziemlich schwer löslich und krystallisirt daraus in dünnen glänzenden Blättchen. In kalten verdünnten Säuren löst er sich leicht und ohne Zersetzung; bei gelindem Erwärmen dagegen trüben sich diese Lösungen durch Abscheidung von Carbanil, welches beim längeren Erhitzen in Diphenylharnstoff und Kohlensäure zerfällt, und die Flüssigkeit enthält schliefslich nur noch Aethylhydrazin. Salpetrige Säure führt den Harnstoff in eine *Nitrosoverbindung* $\left(\text{wohl } C_2H_5N\!\!<\!\!{NO \atop NH.CO.NH.C_6H_5}\right)$ über, welche durch Kalilauge leicht unter lebhafter Gasentwicklung und Bildung von Anilin zersetzt wird. — *Aethylphenylsulfosemicarbazid* $C_6H_5.NH.CS.N_2H_2.C_2H_5$ entsteht als weifse Krystallmasse beim Zusammenbringen äquivalenter Mengen von Phenylsenföl und Aethylhydrazin in concentrirter alkoholischer Lösung. Es ist leicht in Alkohol, schwerer in Aether löslich und bildet feine weifse, bei 109 bis 110° schmelzende Nadeln; aus der heifsen wässerigen Lösung scheidet es sich anfangs als Oel ab, das nach einiger Zeit zu einem Haufwerk feiner Nadeln erstarrt. Von verdünnten Mineralsäuren wird es schon bei Erwärmen in Senföl und Base gespalten. — *Oxalyldiäthylhydrazin* $C_2H_5.NH.NH.CO\text{-}CO.NH.NH.C_2H_5$ entsteht aus Oxaläther und einer concentrirten wässerigen Lösung der Base unter starker Erwärmung. Es krystallisirt aus Alkohol oder Wasser in

(1) JB. f. 1876, 732.

feinen, meist büschelförmig gruppirten Nadeln, welche bei 204° schmelzen. Es verbindet sich sowohl mit Basen, als auch mit Säuren, mit Ammoniak jedoch geht es keine Verbindung ein und wird dadurch aus concentrirten sauren Lösungen fast vollständig gefällt. Durch Oxydationsmittel, Quecksilber-, Silber- und Kupfersalze wird es schon in der Kälte unter Gasentwicklung zersetzt. Mit salpetriger Säure geht es in das gut krystallisirende beständige *Oxalyldiäthylnitrosohydrazin* $C_2H_5(NO)N\text{-}NH.CO\text{-}CO.NH\text{-}N(NO).C_2H_5$ über. Dieses ist unlöslich in verdünnten Säuren, besitzt aber selbst stark saure Eigenschaften. Von Alkalien und Ammoniak wird es ohne Zersetzung gelöst und selbst nach längerem Kochen durch Säuren uuverändert wieder abgeschieden. In heißem Wasser löst die Verbindung sich leicht und krystallisirt beim Erkalten in feinen weißen Prismen; aus Alkohol scheidet sie sich beim Verdunsten in kleinen compacten, gut ausgebildeten Krystallen aus. Sie schmilzt bei 144 bis 145° unter Zersetzung und zeigt mit Phenol und Schwefelsäure die Liebermann'sche Nitrosoreaction. — *Aethylpikrazid* $C_6H_2(NO_2)_3\text{-}NH.NH.C_2H_5$ entsteht, analog dem Pikramid, aus Pikrylchlorid und Aethylhydrazin in alkoholischer Lösung. Es ist sehr schwer in Alkohol löslich, aus Benzol bildet es goldgelbe compacte Krystalle, aus Chloroform sechsseitige gelbe Blättchen, welche bei 200° unter geringer Gasentwicklung schmelzen; bei stärkerem Erhitzen tritt Verpuffung unter Feuererscheinung ein. Von concentrirter Salzsäure oder von 50procentiger Schwefelsäure wird es leicht gelöst und daraus durch Wasser unverändert abgeschieden. Beim Erwärmen mit Kalilauge entsteht Aethylamin. Von Oxydationsmitteln wird es nicht verändert, verhält sich also verschieden von dem analogen Trinitrohydrazobenzol (1). — *Aethylhydrazinsulfos. Kalium* $C_2H_5.NH.NH.SO_3K$ wird nach folgender Vorschrift erhalten. Zu 6 g fein gepulvertem, frisch bereitetem Kaliumpyrosulfat setzt man allmählich unter Umrühren 1 g wasserfreies Aethylhydrazin und erwärmt

(1) JB. f. 1877, 498.

die Mischung schliefslich eine halbe Stunde lang auf 80 bis 100°. Nach dem Erkalten wird die zerkleinerte Schmelze mit etwa 15 g Wasser und 5 g Kaliumdichromat bis nahe zum Sieden erwärmt und sofort nach Beendigung der Kohlensäureentwicklung im luftverdünnten Raume bei 60 bis 70° bis fast zur Trockne verdampft. Der Rückstand wird alsdann mehrere Mal mit ziemlich grofsen Mengen kochendem Alkohol ausgezogen, bis eine Probe desselben Fehling'sche Lösung kaum mehr verändert. Aus der alkoholischen Lösung scheidet sich das Salz beim Erkalten zum gröfsten Theil in feinen glänzenden Nadeln ab, den Rest gewinnt man durch Abdampfen oder Zusatz von Aether. Das Kalisalz ist sehr leicht in Wasser, schwer in Alkohol, kaum in Aether löslich und scheidet sich auf Zusatz von Alkohol zu der concentrirten wässerigen Lösung in feinen weifsen glänzenden Blättchen ab. Beim Erhitzen zersetzt es sich ruhig und hinterläfst einen kohligen aufgeblähten Rückstand. Durch Kochen mit starken Säuren wird das Salz genau wie die Phenylverbindung glatt in Schwefelsäure und Aethylhydrazin gespalten. Durch das Behandeln mit gelbem Quecksilberoxyd geht es glatt in *diazoäthansulfos. Kalium* $C_2H_5.N{=}N.SO_3K$ über. Dieses scheidet sich aus der wässerigen Lösung auf Zusatz von Alkohol langsam in feinen glänzenden Blättchen oder Nadeln ab. Beim Erhitzen verpufft es in trockenem Zustande heftig; mit Phenol und Schwefelsäure giebt es die Liebermann'sche Reaction. Beim Kochen mit Säuren erleidet es Zersetzung; ein Theil zerfällt dabei unter Freiwerden von Stickstoff und schwefliger Säure, welche letztere einen kleineren Theil zu Hydrazin reducirt. Mit Zinkstaub und Essigsäure geht es glatt in die Hydroverbindung über. — Salpetrige Säure liefert mit Aethylhydrazin Stickstoff und eine nicht näher untersuchte Kohlenstoffverbindung, Diazobenzolsalze erzeugen das ölförmige, sehr zersetzliche *Diazobenzoläthylazid* $C_6H_5.N{=}N.N_2H_2.C_2H_5$, welches bei der Reduction mit Zinkstaub und Essigsäure geradeauf in Aethylhydrazin und Phenylhydrazin gespalten wird.

E. Fischer (1) empfiehlt zum Nachweis der *Nitrosoamine* in verdünnter wässeriger Lösung die empfindliche *Hydrazinprobe;* ein Theil der Flüssigkeit wird mit Zinkstaub und Essigsäure langsam bis fast zum Sieden erhitzt, filtrirt und nach dem Uebersättigen mit Alkali durch Fehling'sche Lösung geprüft. Die geringste Menge Hydrazin giebt sich beim Erwärmen durch die Abscheidung von Kupferoxydul zu erkennen. Die Probe ist natürlich nur dann zuverlässig, wenn die ursprüngliche, auf das Nitrosamin zu prüfende Lösung keine anderen Substanzen enthält, welche entweder für sich oder nach der Reduction mit Zinkstaub Fehling'sche Lösung verändern. Hierhin gehören vor Allem die Hydrazinbasen, Hydroxylamin und die verschiedenen Säuren des Stickstoffs, welche sämmtlich bei der Reduction mit Zinkstaub Hydroxylamin bilden. In allen Fällen, wo die Anwesenheit dieser Producte zu vermuthen ist, destillirt man zur Entfernung derselben die Flüssigkeit zuvor mit Säuren resp. Alkalien, welche auf die Nitrosamine ohne Einfluſs sind.

Derselbe (2) giebt den Siedepunkt des *Diäthylhydrazins* (3) jetzt bei 96 bis 99° an. — Das schon früher beschriebene, aus Diäthylhydrazin darstellbare *Triäthylazoniumjodid* geht bei der Reduction mit Zinkstaub und verdünnter Schwefelsäure glatt in Jodwasserstoffsäure, Ammoniak und *Triäthylamin* über $(C_2H_5)_3N_2H_2J + 2H = (C_2H_5)_3N + NH_3 + HJ$. Derselbe betrachtet daher das Azoniumjodid der Formel $(C_2H_5)_3{\equiv}N{=}(NH_2J)$ gemäſs constituirt.

E. Fischer und W. Ehrhard (4) haben Ihre (5) Untersuchungen über die *Aethylderivate* des *Phenylhydrazins* ausführlich mitgetheilt. Zur Vervollständigung des früheren Referats diene Folgendes. Das *Diäthyldiphenyltetrazon* $(C_2H_5)_2$.N-N=N-N.$(C_6H_5)_2$ schmilzt bei 108° unter Gasentwicklung und krystallisirt in monoklinen Prismen, welche nach P. Friedländer folgende krystallographische Constanten besitzen : dicke compacte Prismen, welche dem monosymmetrischen System angehören. Be-

(1) Ann. Chem. 199, 315, Anm. — (2) Ann. Chem. 199, 308. — (3) JB. f. 1878, 490. — (4) Ann. Chem. 199, 325. — (5) JB. f. 1878, 493.

obachtet wurden an denselben nur das Prisma (110) und die Basis (001), so dafs eine vollständige Bestimmung des Axenverhältnisses nicht ausgeführt werden konnte. a : b : c = 1,7422 : 1 : x; β = 81°13′; (110) (1$\bar{1}$0) = 123°11′; (110) (001) = 85°38′. — Das *Azophenyläthyl* $C_6H_5 . N{=}N . C_2H_5$ ist sehr schwer in Wasser, leicht in Alkohol, Aether, Benzol und ähnlichen Lösungsmitteln löslich. Frisch bereitet bildet es ein hellgelbes Oel von reinem stechendem Geruch, welches etwas leichter als Wasser ist und selbst in einer Kältemischung nicht erstarrt. Es siedet zum gröfsten Theil bei 175 bis 185°. Beim Aufbewahren an der Luft erleidet es allmählich Zersetzung. Durch Reductionsmittel, am besten durch Natriumamalgam, geht es in *Hydrazophenyläthyl* $C_6H_5 . NH . NH . C_2H_5$ über, welches durch das in weifsen Blättchen krystallisirende *oxals.* Salz gereinigt werden kann. Die hieraus mit Alkalien abgeschiedene freie Base ist ein fast farbloses Oel, dessen Geruch an die methylirten Aniline erinnert. Wasserstoff im Status nascendi führt sie in Anilin und Aethylamin über. — Fehling'sche Lösung zersetzt das Phenylhydrazin in Stickstoff, Benzol und Anilin, Quecksilberoxyd liefert mit demselben gröfsere Mengen (40 Proc.) *Quecksilberdiphenyl.*

R. Schmitt und Siepermann (1) haben beobachtet, dafs *Azobenzol* beim Erhitzen mit concentrirter Salzsäure auf 130° in zugeschmolzenen Röhren in *Anilin, Parachloranilin, Benzidin* und eine andere, nicht näher untersuchte Base übergeht. — *p-Azophenetol* lieferte nach R. Schmitt und Andreä (1) bei gleicher Behandlung bei 130° zunächst Chloräthyl und Parazophenol (2), bei 150° wurde letzteres in *p-Amidochlorphenol* verwandelt.

H. Schmidt und G. Schultz (3) haben über *Azo-* und *Hydrazobenzol* einige Mittheilungen gemacht. Zur Darstellung des *Azobenzols* verfuhren Sie nach der Vorschrift von Rasenack (4), nur mit dem Unterschiede, dafs Sie statt das anfäng-

(1) J. pr. Chem. [2] 19, 312. — (2) E. Hepp, JB. f. 1877, 508. — (3) Ber. 1879, 482; Dissertation von H. Schmidt, Strafsburg 1879. — (4) JB. f. 1872, 667.

lich gebildete Azoxybenzol mit Kochsalz zu destilliren, dasselbe durch Destillation mit Eisenfeilen in Azobenzol überführten. — Durch Einwirkung von Essigsäureanhydrid auf Hydrazobenzol erhielten Sie *Diacetylhydrazobenzol* C_6H_5-N(C_2H_3O)-N(C_2H_3O)-C_6H_5, eine in durchsichtigen gelblichen, in Wasser schwer, in Alkohol leicht löslichen, bei 105° schmelzenden Krystallen anschiefsende Verbindung, welche durch concentrirte Salzsäure bei längerem Kochen in *Benzidin* (1) übergeht.

C. Kappeler (2) hat aus *Diazobenzolsulfosäure* (aus Sulfanilsäure) und einigen Nitroderivaten der Fettreihe sogenannte *gemischte Azoverbindungen* (3) erhalten, welche sich von den früher durch V. Meyer und G. Ambühl dargestellten durch ihre gröfsere Beständigkeit auszeichnen. Das saure Kaliumsalz der *Nitromethanazobenzolsulfosäure*, $KSO_3 . C_6H_4$-N=N-$CH_2 . NO_2$ + $3H_2O$, fällt als gelber Niederschlag aus, wenn man die kalte wässerige Lösung äquivalenter Mengen von Sulfanilsäure, Kaliumnitrit und Nitromethankalium vorsichtig mit verdünnter Salpetersäure ansäuert. Es bildet aus warmem Wasser umkrystallisirt orangefarbene Nadeln; seine Lösung färbt Seide schön orangegelb. — Das analog zusammengesetzte Kalisalz der *Nitroäthanazobenzolsulfosäure*, $KSO_3 . C_6H_4$-N=N-$C_2H_4 . NO_2$ scheidet sich nach einiger Zeit in goldgelben Blättchen ab, wenn man eine wässerige Lösung von Diazobenzolsulfosäure mit 1 Mol. in wässerigem Kali gelöstem Nitroäthan versetzt. Der Rest des Körpers wird aus dem Filtrat durch Kochsalzzusatz fast vollständig ausgefällt. Die Substanz wird durch Umkrystallisiren aus warmem Wasser völlig rein erhalten und bildet prächtige, atlasglänzende, goldgelbe Blättchen, die in kaltem Wasser ziemlich schwierig löslich sind. Oberhalb 200° wird der Körper zersetzt, auf dem Platinbleche erhitzt bläht er sich ähnlich der Pharaoschlange auf. Er färbt Seide schön goldgelb und löst sich in Wasser schwierig mit gelber, in Alkalien sehr reichlich mit

(1) JB. f. 1874, 764. — (2) Ber. 1879, 2285. — (3) JB. f. 1875, 701; f. 1876, 722.

blutrother Farbe. Von kalten Säuren wird das Kalisalz nicht angegriffen, durch heifses Wasser oder heifse Säuren unter Bildung von Schmieren zersetzt. Schwefelammonium verwandelt das Kalisalz unter Abscheidung von Schwefel in freie *Amidoäthanazobenzolsulfosäure*, welche aus Wasser in silberglänzenden Blättchen krystallisirt. Ihre Lösung reagirt neutral; da ferner die Substanz nicht von Soda, wohl aber von Natron- oder Kalilauge und zwar mit prachtvoller Fuchsinfarbe gelöst wird, so kommt ihr wohl die Constitution

$$\begin{array}{l} C_6H_4\text{-}N{=}N\text{-}C_2H_4 \\ | \qquad\qquad\quad | \\ SO_3H \ldots\ldots NH_2 \end{array}$$

zu. Dieselbe wird beim Kochen mit Salzsäure nicht verändert. Zinn und Salzsäure liefert die benzidinartige Verbindung $HSO_3\text{-}C_6H_3(NH_2)\text{-}C_2H_3(NH_2)_2$ (*Diamidoäthyl-amidobenzolsulfosäure*), welche in compacten, lebhaft perlmutterglänzenden Krystallen erhalten wird und welche sich zum Unterschiede von der isomeren Verbindung in freien und kohlens. Alkalien ohne Färbung löst. — Das Kaliumsalz der *Isonitropropanazobenzolsulfosäure* $KSO_3 . C_6H_4\text{-}N{=}N\text{-}C[(CH_3)_2NO_2]$ bildet sehr hellgelbe Blättchen, die durch Alkalien unverändert bleiben und keine färbenden Eigenschaften besitzen. — Die analog zusammengesetzte *Isonitrobutanazobenzolsulfosäure* bildet ein mit 1 Mol. Wasser krystallisirendes Kalisalz, das in orangegelben Nadeln, die sich in Wasser mit gelber, in Alkalien mit blutrother Farbe lösen, krystallisirt.

P. Griefs (1) bemerkt zu der S. 452 erwähnten Abhandlung von Weselsky und Benedikt, dafs das *Azobenzolnaphtylamin*, sowie auch das *Oxyazobenzol* (2) zuerst von Ihm erhalten worden sei. Aufserdem macht Er Angaben über die *Azobenzolnaphtylaminsulfosäure* $C_{16}H_{13}N_3SO_3 = C_6H_4(SO_3H)\text{-}N{=}N\text{-}C_{10}H_6 . NH_2$, welche dargestellt wird, wenn man eine wässerige Lösung von salzsaurem Naphtylamin mit einer äquivalenten Menge Diazobenzolsulfosäure (aus Sulfanilsäure) vermischt, diese Mischung dann einige Zeit sich selbst

(1(Ber. 1879, 426. — (2) JB. f. 1864, 435 (Phenoldiazobenzol genannt); f. 1870, 749; Kekulé und C. Hidegh, JB. f. 1870, 778.

überläfst und darauf zum Kochen erhitzt. Die Säure bildet mikroskopische, braunviolette Nädelchen, die selbst in kochendem Wasser nur sehr wenig löslich sind. Ihre Salze sind in der Regel durch grofse Krystallisationsfähigkeit ausgezeichnet. Selbst ihre verdünntesten wässerigen Lösungen werden durch überschüssiges Kali orangefarben, durch Mineralsäuren tief magentaroth gefärbt. Da die Färbung dieser Lösungen sehr intensiv ist, so kann man die Reaction zum *Nachweis der geringsten Mengen salpetriger Säure* benutzen (1). Zu diesem Behufe wird die zu prüfende Flüssigkeit mit reiner Schwefelsäure angesäuert und zuerst mit Sulfanilsäurelösung, nach etwa zehn Minuten mit einigen Tropfen einer durch Thierkohle entfärbten schwefelsauren Naphtylaminlösung versetzt. Eine eintretende Rothfärbung zeigt das Vorhandensein von salpetriger Säure an.

C. Bodewig (2) berichtet über die Krystallform des *Azoxybenzols*. Gelbe langprismatische Krystalle des rhombischen Systems ohne Endflächen. p : p = (110) : (1$\bar{1}$0); 87°32′. Die Auslöschungen sind parallel den Prismenkanten; auf einem Schliff parallel 0P stehen dieselben diagonal.

G. Mazzara (3) stellt *Oxyazobenzol* $C_6H_5.N_2.C_6H_4.OH$ dar, indem Er 30 g Kaliumnitrit in 4 l Wasser löst und dazu 20 g Anilinnitrat und 20 g Phenol in 2 l Wasser gelöst fügt. Nach 24 Stunden wird abfiltrirt und der ausgewaschene Niederschlag mit verdünntem Ammoniak erwärmt. Durch Filtration wird der harzige Rückstand entfernt und das Filtrat mit Salzsäure angesäuert. Durch Umkrystallisiren aus Alkohol wird die Verbindung gereinigt. Sie schmilzt bei 148 bis 154°. — Das auf entsprechende Weise aus Parakresol dargestellte *p-Oxyazotoluol* : $C_6H_5\text{-N=N-}C_6H_3\langle^{OH}_{CH_3}$ ist wenig in kaltem, besser in

(1) Diese Reaction ist nach Griefs noch empfindlicher, als die von Ihm früher (JB. 1878, 1047) angegebene. — (2) Zeitschr. Kryst. 3, 411. — (3) Gazz. chim. ital. 9, 424; Ber. 1879, 2367 (Corresp.).

heifsem Alkohol, Aether und Chloroform löslich und bildet bräunlichgelbe, bei 108 bis 109° schmelzende Krystalle.

J. Barsilowsky (1) hat Seine (2) Untersuchungen über die *Azoderivate* des *Toluols* in einer gröfseren Abhandlung vereinigt.

P. Weselsky und R. Benedikt (3) haben Ihre (4) Untersuchungen über *Azophenole* auch an anderer Stelle mitgetheilt.

R. Möhlau (5) hat Seine (6) Untersuchung über das *o-Azophenetol* fortgesetzt und die aus dem Hydroderivat erhaltene Diphenylbase : *o-Diamidodiphenetol (Diäthoxyldiamidodiphenyl)* näher beschrieben. Dieselbe ist schwer in Wasser, leicht in Alkohol, Aether und Chloroform löslich und krystallisirt in farblosen Nadeln oder Blättchen, die bei 117° schmelzen. Mit Oxydationsmitteln liefert sie dem Benzidin (7) ähnliche Farbenreactionen. Nur mit rothem Blutlaugensalz giebt sie keine Färbung, während in wässerigen Benzidinlösungen dadurch ein blauer Niederschlag (*G. S.*) erzeugt wird. Wird eine ätherische Lösung der Base nur einen Augenblick mit geringen Mengen Bromdampf geschüttelt, so scheidet sich ein schön moosgrün gefärbter Körper ab, der beim Kochen oder auch schon an der Luft eine braune Farbe annimmt. Aus Benzidin entsteht unter dieser Bedingung ein blauer, leicht veränderlicher Körper. — Wird das Diamidophenetol mit concentrirter Jodwasserstoffsäure in Röhren eingeschlossen und mehrere Stunden auf 120° erhitzt, so entsteht Jodäthyl und das jodwasserstoffs. Salz des *o-Dioxydiamidodiphenyls* $(OHNH_2H_3)C_6$-$C_6(H_3NH_2OH)$. — Von den Salzen des Diorthoamidodiphenetols hat Möhlau folgende dargestellt. Das *salzs. Salz* $C_{16}H_{22}Cl_2N_2O_2$ ist leicht in Wasser, schwer in Alkohol und Salzsäure, kaum in Aether löslich und krystallisirt aus Wasser in prismatischen Tafeln oder

(1) N. Petersb. Acad. Bull. 25, 479. — (2) JB. f. 1873, 726; f. 1875, 703; f. 1877, 504; f. 1878, 505. — (3) Ann. Chem. 196, 339. — (4) JB. f. 1878, 498. — (5) J. pr. Chem. 19, 381. — (6) JB. f. 1878, 502. — (7) G. Schultz, JB. f. 1874, 764.

langen, concentrisch gruppirten Nadeln. In wässeriger Lösung wirkt es als kräftiges Reductionsmittel, so scheidet es aus Silbernitrat, Platinchlorid und Goldchlorid die Metalle aus. Mit Oxydationsmitteln giebt es empfindliche Farbenreactionen. Durch Eisenchlorid und Kaliumpermanganat wird es roth gefärbt. Aehnlich verhalten sich Brom, Chlorwasser und Chlorkalklösung. Das *Zinnchlorürdoppelsalz* bildet rhombische Blättchen, die leicht in Wasser, schwer in Alkohol löslich, unlöslich in Aether sind. Das *Platinchloriddoppelsalz* entsteht bei der Einwirkung einer Lösung von Platinchlorid in concentrirter Salzsäure auf eine Lösung des salzs. Salzes in Alkohol und scheidet sich nach einiger Zeit in gelben Krystallen ab, die unlöslich in Alkohol, Aether und kalter Salzsäure sind und noch 3 Mol. Krystallwasser enthalten. — Das *schwefels. Salz* krystallisirt in glänzenden Nadeln, die (zum Unterschied von dem betreffenden Benzidinsalz) in heifsem Wasser löslich sind. — Das *salpeters.* Salz bildet farblose Nadeln.

O. N. Witt (1) bezeichnet als *Tropaeoline* (2) alle gelben und orangerothen Farbstoffe, welche durch Einführung der Sulfogruppe in Amido- oder Oxyazokörper entstehen. Dieselben werden in der Praxis nach ihren Nüancen mit den Buchstaben Y (yellow) und O (orange) unterschieden. — Die von der Firma Williams, Thomas und Dower in Brentford und Fulham bei London in den Handel gebrachten Farbstoffe haben folgende Zusammensetzung. *Tropaeolin Y* ist das *saure Natriumsalz der Oxyazobenzolsulfosäure* : $NaSO_{3[4]}.C_6H_4\text{-}N_{[1]}\text{=}N_{[1]}\text{-}C_6H_4.OH_{[4]}$. — *Tropaeolin O,* das saure Natriumsalz der *m Dioxyazobenzolsulfosäure* : $NaSO_{3[4]}.C_6H_4\text{-}N_{[1]}\text{=}N_{[1]}\text{-}C_6H_3(OH_{[2]}OH_{[4]})$. *Tropaeolin* OO, das Kaliumsalz der *Phenylamidoazobenzolsulfosäure* : $KSO_{3[4]}.C_6H_4\text{-}N_{[1]}\text{=}N_{[1]}\text{-}C_6H_4.NH_{[4]}.C_6H_5$. — *Tropaeolin OOO Nr. 1,* das Kaliumsalz der *α-Oxynaphtylazobenzolsulfosäure* : $K.SO_{3[4]}.C_6H_4\text{-}N_{[1]}\text{=}N\text{-}C_{10}H_6.OH_{[\alpha]}$. — *Tropaeolin OOO*

(1) Ber. 1879, 258. — (2) JB. f. 1877, 503; f. 1878, 483; ferner Ber. 1879, 143 (Griefs) und 144 (Meister, Lucius und Brüning).

Nr. 2, das Natriumsalz der analogen β-Naphtolverbindung: $NaSO_{3[4]}.C_6H_4\text{-}N_{[1]}{=}N\text{-}C_{10}H_6.OH_{[\beta]}$. — *Tropaeolin OOOO* ist *Sulfooxynaphtalinazobenzol* $C_6H_5\text{-}N{=}N\text{-}C_{10}H_5.(OH)SO_3H$ und entsteht bei der Einwirkung von Diazobenzolsalz auf eine nicht näher beschriebene Naphtolsulfosäure. Seiner Kostspieligkeit wegen findet es keine Verwendung in der Praxis. — Von diesen Tropaeolinen hat O. N. Witt die Darstellung und Eigenschaften des *Tropaeolins OO*, des schönsten der obigen Farbstoffe, näher beschrieben. Dasselbe entsteht nach der unten für das Phenylamidoazobenzol beschriebenen Methode beim Zusammenbringen von Diphenylamin mit Diazobenzolsulfosäure und bildet im freien Zustande stahlglänzende, graue, haarfeine Nadeln, welche in Wasser nur wenig mit blaſsrother Farbe, etwas mehr in Alkohol und Eisessig löslich sind. Es ist eine starke Säure, die mit Metallen wohl charakterisirte Salze bildet, die sich durch ihre Schwerlöslichkeit auszeichnen. Auf Wolle und Seide erzeugt es ein feuriges Goldgelb. Das *Kaliumsalz* $C_{18}H_{14}N_3SO_3K$ ist sehr schwer in kaltem, leicht in heiſsem Wasser löslich und krystallisirt in langen flachen, fächerförmig gruppirten dichroïtischen (hell- und dunkelgoldgelben) Nadeln. Geringe Mengen von Mineralsalzen verringern die Löslichkeit des Salzes ungemein. Mineralsäuren machen unter Violettfärbung die Säure frei, worauf die Anwendung des Körpers als Indicator beruht. Das *Natriumsalz* hat ähnliche Eigenschaften, wie das Kaliumsalz, ebenso das *Ammoniumsalz*. Das *Baryum-* und *Calciumsalz*, sowie die Salze der schweren Metalle sind ganz unlösliche gelbe Niederschläge. Das *Trimethylaminsalz* ist das einzige leicht lösliche Salz; es ist ziemlich in kaltem Wasser, sehr leicht in heiſsem Wasser löslich und bildet prachtvolle, groſse, goldglänzende, biegsame Blätter. Das *Anilinsalz* geht beim Erhitzen mit überschüssigem Anilin plötzlich unter heftiger Reaction in *Indulin* ($C_{18}H_{15}N_3$) über. Bei der Reduction wird das Tropaeolin OO in Sulfanilsäure und Amidodiphenylamin gespalten. — Die Muttersubstanz des Tropaeolins OO, das *Phenylamidoazobenzol* $C_6H_5.NH.C_6H_4\text{-}N{=}N\text{-}C_6H_5$, wurde von Demselben in folgender Weise dargestellt. 17 g Diphenylamin werden in 100 ccm

Alkohol gelöst, auf 0° abgekühlt und mit einer Auflösung von 14 g Diazobenzolchlorid — aus berechneten Mengen Anilin, Natriumnitrit und Salzsäure erhalten — in 50 ccm Alkohol versetzt. Das Gemisch färbt sich bald unter Erwärmung gelb, später rothbraun; es wird sorgfältig abgekühlt und tropfenweise mit immer nur soviel Trimethylamin (in alkoholischer Lösung) behandelt, als nöthig ist, die freigewordene Salzsäure zu binden. Niemals darf die Flüssigkeit bis zum Gelbwerden mit Trimethylamin versetzt werden, da in diesem Falle Schmierenbildung eintreten würde. Nach etwa anderthalb Stunden wird schliefslich Trimethylamin bis zur Gelbfärbung hinzugefügt und mit kaltem Wasser das Phenylamidoazobenzol ausgefällt. Dasselbe scheidet sich als ein schwarzes, nach einigen Tagen erstarrendes Oel ab, welches zur Reinigung in trockenem Benzol gelöst und durch Einleiten von trockener Salzsäure zunächst in das *Chlorhydrat* verwandelt wird. Letzteres, das in grofsen Krystallen ausfällt, wird abfiltrirt, mit Benzol gewaschen, getrocknet und mit verdünnter Natronlauge zerlegt. Sodann wird die abgeschiedene krystallinische Masse in Alkohol gelöst und zur Ueberführung in das unten beschriebene Nitrosamin mit 50 ccm Amylnitrit und 25 ccm Eisessig versetzt, gelinde erwärmt und langsam abgekühlt. Das abfiltrirte und mit Alkohol gewaschene Nitrosamin wird durch Kochen mit einer Mischung von gleichen Vol. Alkohol und Salzsäure zum Sieden erhitzt, die violette Lösung mit Wasser versetzt und der Niederschlag mit Ammoniak oder Trimethylamin gewaschen. Schliefslich wird durch Umkrystallisiren dieses Niederschlags aus Aether-Alkohol oder niedrigst siedendem Petroleumäther das Phenylamidoazobenzol rein erhalten. Es ist sehr leicht in Aether, Alkohol und Ligroïn löslich, zerfliefslich in Benzol und krystallisirt in rein goldgelben, schimmernden Blättchen, aus Aetherl-Akohol in feinen Prismen, die bei 82° schmelzen. Alkoholische Lösungen färben sich auf Zusatz von Säuren prachtvoll violett und scheiden nach einiger Zeit die Salze in Form grauer Krystalle ab. In concentrirter Schwefelsäure löst sich der Körper mit grüner Farbe, welche durch Wasserzusatz durch Indigblau in Rothviolett übergeht.

Reductionsmittel führen ihn in Amidodiphenylamin und Anilin über. Amylnitrit und Säuren geben das entsprechende *Nitrosoamin* $C_6H_5 . N(NO) . C_6H_4-N=N-C_6H_5$. Dasselbe krystallisirt in orangerothen flachen Nadeln, welche in Alkohol nur sehr schwer, in Benzol und Eisessig aber leicht löslich sind. Es schmilzt bei 119,5° und wird durch längeres Kochen mit Eisessig zersetzt.

E. v. Sommaruga (1) fand die *Molekulargröfse* des reinen *Indigos (Indigotins)* entsprechend der Formel $C_{16}H_{10}N_2O_2$ (gefunden 9,45, berechnet 9,06). Um dieses zu bereiten, wurde zunächst eine Reinigung nach der Methode von Fritzsche (mittelst Traubenzucker) bewirkt und dieses gereinigte Product bei 30 bis 40 mm Druck in einem langhalsigen Glaskolben mit einer Gasflamme sublimirt. Der reine Körper wurde sodann nach der Dumas'schen, von Habermann (2) modificirten Methode auf seine Dampfdichte geprüft, mittelst Ballons von 100 bis 150 ccm Inhalt und einiger besonderen Anordnungen, wie aus der Originalabhandlung zu ersehen.

A. Baeyer (3) macht Mittheilungen über Substitutionsproducte des *Indigoblaus*. — *Bromindigo* $C_{16}H_8Br_2N_2O_2$ bereitet man auf die Weise, dafs man Bromisatin mit der berechneten Menge Phosphorpentachlorid und der acht- bis zehnfachen Phosphoroxychlorid bis zur völligen braunrothen Lösung kocht, diese nach dem Erkalten in eine überschüssige fünf- bis zehnprocentige Lösung von Jodwasserstoffgas in Eisessig giefst und endlich mit wässeriger schwefliger Säure und Wasser versetzt. Die sich ausscheidenden Flocken, welche ein Gemenge von Bromindigo und Brompurpurin sind, werden zur Entfernung des letzteren mit Alkohol und Aether ausgekocht. Das so erhaltene Bromindigo ist ein blauer, in Alkohol, Aether, Eisessig und Chloroform fast unlöslicher Körper, der mit concentrirter Schwefelsäure erwärmt eine blaue Sulfosäure giebt. Aus einer mittelst Zinkstaub und Eisessig dargestellten Küpe durch Hinstellen an

(1) Ann. Chem. 195, 302; Wien. Acad. Ber. (2. Abth.) 78, 312. — (2) JB. f. 1877, 47. — (3) Ber. 1879, 1315.

die Luft oder durch Versetzen einer in heifsem Phenol bewirkten Auflösung mit wenig Alkohol läfst er sich krystallisirt erhalten; beim Erhitzen sublimirt er unter Zersetzung. Aufser diesen Körpern entsteht bei der Reaction noch *Bromindigpurpurin* (1) in sehr geringer Menge, das aus der alkoholisch-ätherischen Lösung krystallisirt erhalten werden kann. — *Nitroindigo* läfst sich neben wenig *Nitroïndigpurpurin* aus Nitroïsatin derart erhalten, dafs man dasselbe mit der acht- bis zehnfachen Menge Phosphoroxychlorid übergiefst, die Flüssigkeit sodann unter allmählichem Zusatz von Phosphorpentachlorid so lange kocht, bis Alles in Lösung übergegangen ist, diese in einer Kältemischung mit einer dreifsigprocentigen Auflösung von Jodwasserstoff in Eisessig versetzt, sodann mit dem fünffachen Vol. kalten Eisessigs verdünnt und endlich in ein Gemisch von verdünnter schwefliger Säure und Eis giefst. Der ausgeschiedene rothviolette Niederschlag wird zur Reinigung mit Alkohol und Aether ausgekocht und stellt hiernach das reine Nitroïndigo $C_{16}H_8(NO_2)_2N_2O_2$ vor, ein dunkel kirschrothes Pulver, das sich in Alkohol, Aether, Chloroform und Eisessig fast nicht, reichlich dagegen in heifsem Nitrobenzol sowie Phenol löst, woraus es in mikroskopischen Nadeln zu erhalten ist. In concentrirter Schwefelsäure löst es sich mit veilchenblauer Farbe, beim Erhitzen verpufft es schwach. Aus diesem Körper erhält man das Amidoderivat, *Amidoïndigo* $C_{16}H_8(NH_2)_2N_2O_2$ durch Reduction (in kochendem Eisessig vertheilt) mittelst Zinkstaub, indem man diesen so lange hinzufügt, bis die anfangs blaugefärbte Flüssigkeit farblos geworden ist. Das Filtrat, welches an der Luft sich wieder blau färben mufs, wird hiernach mit Soda vorsichtig neutralisirt, wodurch das Amidoïndigo in Form von dunkelblauen Flocken ausfällt, die zur Reinigung in verdünnter Salzsäure gelöst und darauf nach dem Abstumpfen des letzteren durch Soda mittelst essigs. Natrons wieder niedergeschlagen werden können. Der neue Körper ist fast nicht in Alkohol, Aether und Chloroform, hingegen leicht löslich in Eisessig so-

(1) Indigpurpurin siehe JB. f. 1870, 874.

wie verdünnten Mineralsäuren. Er scheint sich an der Luft unter Bildung einer grauen Masse zu oxydiren. — Derselbe kritisirt schliefslich die Arbeiten und theoretischen Speculationen von Baumann und Tiemann (1).

E. Schunk (2) reclamirt die Entdeckung des *Indigopurpurins* (3) gegenüber der Mittheilung von Baeyer (4) als die Seinige, da Er denselben Körper schon früher unter dem Namen *Indirubin* (5) beschrieben habe.

E. Giraud (6) erhielt durch Erhitzen von 50 g Indigo, einem l einer concentrirten Lösung von hydroschwefligs. Natrium und soviel Natrium, um die Lösung alkalisch zu erhalten, auf 175 bis 180° während 48 Stunden einen Körper von der Formel $C_{32}H_{22}N_4O_4$. Derselbe scheidet sich aus der anfänglich braunen Lösung an der Luft unter Grünwerden derselben neben Indigotin als rother Niederschlag ab und kann durch Behandeln des letzteren mit Alkohol, welcher das Indigotin zurückläfst, gereinigt werden. Aus der alkoholischen Lösung hinterbleibt er sodann als ein dunkelrother, fast schwarzer Körper. Er ist in caustischen Alkalien beim Kochen mit gelber Farbe (durch Grün) löslich, indem sich dadurch eine Substanz der Formel $C_{32}H_{24}N_4O_5$ bildet, welche auch in der oben erwähnten braunen Lösung enthalten ist und hieraus durch Säuren niedergeschlagen werden kann. Sie giebt das *Natriumsalz* $C_{32}H_{22}Na_2N_4O_5$ und liefert mit Zinkstaub sublimirt *Indolin* (7).

A. Baeyer (8) studirte das Verhalten von *Indigweifs* gegen pyroschwefels. Kalium und ist dadurch zu einer Verbindung gelangt, welche die Eigenschaften des von Baumann (9) beschriebeneu *indoxylschwefels. Kaliums* besitzt. Zu dem Ende wurden 1 Thl. Indigo, 1 Thl. Eisenvitriol (oder die entsprechende Menge Traubenzucker), 2 Thl. Kali, 2 Thl. Wasser und 3 bis 4 Thl. pyroschwefels. Kalium im geschlossenen

(1) Dieser JB. S. 475. — (2) Chem. Soc. J. **35**, 528. — (3) JB. f. 1870, 874. — (4) Dieser JB. S. 471. — (5) JB. f. 1855, 662. — (6) Compt. rend. **89**, 104. — (7) JB. f. 1877, 511. — (8) Ber. 1879, 1600. — (9) Dieser JB. S. 475.

Rohr 12 Stunden lang auf 60° erhitzt. Die gewonnene Masse wird zur Abscheidung des unveränderten Indigweifses längere Zeit nach dem Verdünnen mit Wasser mit Luft in Berührung gelassen und sodann vom abgeschiedenen Indigblau getrennt. Auf die Weise wird eine farblose Lösung von den Eigenschaften des indoxylschwefels. Kaliums erhalten, welche indefs der Darstellung und Analyse des durch Verdampfen daraus erhaltenen Salzes nach (welches ohne dafs dieses Zersetzung erleidet geschehen kann) *indigweifsschwefels. Kalium* enthält. Die Zusammensetzung dieses unterscheidet sich von derjenigen des indoxylschwefels. Salzes fast gar nicht.

Derselbe (1) hat einige *Indolderivate* beschrieben. Erwärmt man Oxindol in Mengen von 2 g mit dem drei- bis vierfachen Gewicht Phosphorpentachlorid und wenig Phosphoroxychlorid einige Minuten auf 50 bis 60°, löst die flüssige Masse in Aether und giefst die bräunliche Lösung auf mit Wasser angerührte Schlemmkreide, so erhält man *Chloroxindolchlorid* C_6H_4=[-CHCl-CCl=N-], welches nach dem Verdunsten des Aethers mit Wasserdampf übergetrieben werden kann. Dasselbe besitzt einen zugleich an Indol und Fäces erinnernden, etwas stechenden Geruch, schmilzt unter kochendem Wasser, für sich erhitzt bei 103 bis 104°, ist in den gebräuchlichen Lösungsmitteln mit Ausnahme von Wasser leicht löslich und scheidet sich aus diesem, worin es schwer löslich ist, in glänzenden farblosen Blättchen aus. Die Substanz wird von Kalilauge unverändert aufgenommen, durch Natriumamalgam erfährt sie keine Reduction und vereinigt sie sich nicht mit Pikrinsäure. Durch concentrirte Schwefelsäure wird sie sogleich zersetzt, durch Erhitzen mit Zinkstaub oder Kalihydrat und Eisenfeilen geht sie in Indol über. Versetzt man indessen das Chloroxindolchlorid in eisessigs. Lösung mit einer concentrirten Auflösung von Jodwasserstoffgas in Eisessig, so erhält man einen neuen Körper, das *Retinindol*. Dieses wird aus der dunkelbraunen Lösung, der man nach einigem Stehen schweflige Säure hinzufügte und von

(1) Ber. 1879, 457, 1813.

welcher man sich abscheidende gelbe Flocken abfiltrirte, durch Natronlauge gefällt und nach sorgfältigem Auswaschen bei 50° getrocknet. Es besitzt sodann die Zusammensetzung entweder der Formel C_8H_8NO oder C_8H_9NO entsprechend und hat ein gelblichweifses Aussehen. — *Mononitrooxindol* $C_8H_6(NO_2)NO$ bildet sich beim Eintragen einer äquivalenten Menge zerriebenen Salpeters in eine Auflösung von 1 Thl. Oxindol in 10 Thl. concentrirter Schwefelsäure in einer Kältemischung. Man giefst die Flüssigkeit sodann auf Eis aus und krystallisirt den abgeschiedenen gelben Niederschlag aus Wasser um. Der Körper zersetzt sich von 175° an unter Bildung eines farblosen Sublimats, ist in den gebräuchlichen Lösungsmitteln in der Wärme ziemlich leicht löslich und krystallisirt in hellgelben, in Alkalien löslichen Nadeln. — *Acetylindol* $C_8H_6N(C_2H_3O)$ entsteht durch vierstündiges Erhitzen von Essigsäureanhydrid auf 180 bis 200°. Nach dem Abscheiden und Waschen mittelst Benzol krystallisirt es aus Wasser in langen farblosen Nadeln vom Schmelzpunkt 182 bis 183°, die sich unzersetzt in vierseitigen Pyramiden krystallisiren lassen. Neben dieser Substanz finden sich in der Benzolmutterlauge noch bei 146° schmelzende Krystalle.

Auch W. Suida (1) hat einige *Indolderivate* (2) bereitet. Erhitzt man *Dioxindol* mit Essigsäureanhydrid in äquivalenten Mengen auf 140° im Oelbade während einer Stunde, so erhält man *Monoacetyldioxindol* $C_8H_6NO_2(C_2H_3O)$. Zur Reindarstellung entfernt man das in der erstarrten Masse überschüssig vorhandene Essigsäureanhydrid mit Alkohol, löst den Rückstand in Wasser und entfärbt ihn mittelst Thierkohle. Aus der verdunsteten Lösung krystallisirt sodann der reine Körper in farblosen kurzen prismatischen Formen; er schmilzt bei 127°, ist in heifsem Wasser, Alkohol und Aether leicht löslich und wird aus einer Benzollösung durch Ligroïn gefällt. Mit Phosphorpentachlorid und Phosphoroxychlorid giebt er wie das Dioxindol eine blaue Färbung. Löst man das Acetyldioxindol in kaltem

(1) Ber. 1879, 1326. — (2) Vgl. JB. f. 1878, 509.

Barytwasser, filtrirt ab, fällt das Baryum durch Schwefelsäure aus und schüttelt das entstandene Filtrat mit Aether, so erhält man nach Verdunsten der ätherischen Schicht *Acetylhydrindinsäure* (1). Dieselbe giebt gleichfalls eine blaue Reaction mit Phosphorpentachlorid und Phosphoroxychlorid. — *Acetyloxindol* $C_8H_6NO(C_2H_3O)$ entsteht in analoger Weise wie das Dioxindolderivat mittelst eines kleinen Ueberschusses von Essigsäureanhydrid. Es krystallisirt in langen farblosen, bei 126° schmelzenden Nadeln, die sich schwer in Ligroïn und kaltem Wasser, leichter in heißem und Aether, sehr leicht in Alkohol lösen und durch Erhitzen mit Natronlauge oder Salzsäure Oxindol regeneriren. Löst man das Acetyloxindol in verdünnter kalter Natronlauge, säuert mit Schwefelsäure an, nimmt den grauweißen Niederschlag in Aether auf, läßt die Lösung verdunsten und reinigt den hinterbliebenen undeutlich krystallinischen Rückstand mittelst (Auflösen und Wiederausfällen) Ammoniumcarbonat, sowie Aufnehmen und Verdunstenlassen in und aus Aether, so erhält man farblose, bei 142° schmelzende Krystalle, die der Analyse zufolge nicht völlig reine *Monoacetyl-o-amidophenylessigsäure* zu sein scheinen.

P. Friedländer (2) hat das *Isoïndol* (3) gemessen. Es ist monoklin; a : b : c = 1,3789 : 1 : ?, β = 87°44′. Formen ∞P (110), 0P (001), ∞P∞ (010), ∞P∞ (100). Winkel (110) : ($\bar{1}$10) = 72°56′, (110) : (001) = 88°40′. Die gelblichgrün aussehenden Krystalle sind nach der Basis sehr dünn tafelartig ausgebildet und auch nach dieser vollkommen spaltbar.

E. Baumann und F. Tiemann (4) haben das *Indican*, welches als eine gepaarte Schwefelsäure von dem Ersteren (5) angesehen wurde, näher untersucht. Sie bezeichnen dasselbe als *Indoxylschwefelsäure*, deren *Kaliumsalz* $C_8H_6NSO_4K$ (6) aus Alkohol in weißen Tafeln oder Blättchen erhalten wird. Im freien Zustande kann diese Sulfosäure nicht erhalten werden, da nicht nur das Kaliumsalz, sondern auch die anderen Salze

(1) JB. f. 1878, 510. — (2) Zeitschr. Kryst. 3, 177. — (3) JB. f. 1877, 631. — (4) Ber. 1879, 1098. — (5) JB. f. 1876, 980. — (6) Vgl. Baeyer, diesen JB. S. 472.

desselben durch verdünnte Säuren, namentlich beim Erhitzen auf 120°, eine Zerlegung in Schwefelsäure und einen neuen Körper, das *Indoxyl* erleiden [$C_8H_6NSO_4K + H_2O = KHSO_4 + C_8H_6N(OH)$]. Letzteres, welches übrigens noch nicht analysirt wurde (!) und sich nach Ihnen leicht in ein amorphes, in Alkohol, Aether und Chloroform mit rother Farbe lösliches Condensationsproduct verwandelt, soll mit dem *Oxindol* isomer sein und die Constitution $OH\text{-}C_6H_3{=}(CH{=}CH\text{-}NH)$ besitzen. Das indoxylschwefels. Kalium zerlegt sich schon durch Erhitzen allein unter Bildung von *Indigo* und wird dieses ebenfalls nach der Hinzufügung von Chlorwasserstoff zur Lösung bei Luftzutritt gebildet, namentlich reichlich aber im letzteren Falle bei Gegenwart von Eisenchlorid. In einer weiteren Betrachtung an demselben Orte über die Constitution des Indigos, woraus nichts Besonderes hervorzuheben ist, stellen sie diesen dem *Cedriret* (1) und das Indoxyl dem *Dimethylpyrogallussäureäther* (2) an die Seite, so daſs hiernach dem *Indigo* die Formel [$(\text{-}CH{=}CH\text{-}NH\text{-}){=}C_6H_2{=}$]-O-O-[$={C_6H_2}{=}(\text{-}CH{=}CH\text{-}NH\text{-})$] zukäme. Nach einer späteren Betrachtung (3) geben Sie indeſs dem Indigo die Formel [$\text{-}C_6H_3{=}(\text{-}C{=}CH\text{-}NH\text{-})$]-O-O-[$\text{-}C_6H_3{=}(\text{-}C{=}CH\text{-}NH\text{-})$], weil das *Indoxyl* durch Brom in das bei 119° schmelzende *Tribromanilin* (4) übergeführt und das indoxylschwefels. Kalium beim Erhitzen mit trockenem Baryumhydroxyd in Anilin verwandelt wird, somit die Hydroxylgruppe des Indoxyls in der Seitenkette angenommen werden muſs. Dem Indoxyl käme daher die Constitutionsformel $C_6H_4{=}$[$\text{-}C(OH){=}CH\text{-}NH\text{-}$) zu.

L. Claisen und J. Shadwell (5) haben die Synthese des *Isatins* (6) mittelst *o-Mononitrobenzoylcyanid* bewirkt. Zur Darstellung des letzteren wird aus o-Nitrobenzoësäure zunächst mittelst Phosphorpentachlorid das *o-Mononitrobenzoylchlorid* $C_6H_4(NO_2)COCl$, welches eine schwach gelb gefärbte, in einer Kältemischung erstarrende, nicht ohne Zersetzung destillirende Flüssigkeit ist, verwandelt (das *m-Mononitrobenzoylchlorid* ist

(1) JB. f. 1875, 498. — (2) JB. f. 1878, 567. — (3) Ber. 1879, 1192. — (4) JB. f. 1877, 817. — (5) Ber. 1879, 350. — (6) JB. f. 1878, 509 f.

nach Untersuchungen von Richardson (1) eine bei 29° schmelzende, unter vermindertem Luftdruck unzersetzt siedende Masse). Zur Ueberführung in das *Cyanid* behandelt man dieses mit Cyansilber im Rohr bei 100°. Nach dem Ausziehen des Rohproducts mit Aether und Umkrystallisiren aus Petroleumäther bildet das *o-Mononitrobenzoylcyanid* bei 54° schmelzende weifse, stark glänzende Prismen, welche durch Hinstellen während 12 Stunden mit rauchender Chlorwasserstoffsäure leicht in das *Amid* der Formel $C_6H_4(NO_2)CO.CONH_2$ übergeht. Dieses fällt auf Hinzufügen von Wasser als eine weifse, durch Umkrystallisiren aus Wasser in weifsen, bei 189° schmelzenden Prismen erscheinende Masse aus. Erwärmt man es mit Alkali unter Vermeidung eines Ueberschusses und starker Concentration des letzteren sowie übermäfsigen Erhitzens, so bildet sich eine Lösung von *o-mononitrophenylglyoxyls.* Alkali, welche durch reducirende Medien in *isatins.* Salz sich verwandelt. Diese Reduction verläuft fast quantitativ mittelst Eisenvitriol in alkalischer Lösung bei gewöhnlicher Temperatur. Man filtrirt nach dem allmählichen Zusatz desselben vom Eisenoxydhydrat ab, neutralisirt das Filtrat mit Salzsäure, verdampft bis auf ein geringes Volum und fällt mit überschüssiger Säure das Isatin aus, welches aus kochendem Wasser gereinigt werden kann. Hiermit dürfte erwiesen sein, dafs dem *Isatin* die Formel $C_6H_4\langle{}^{NH}_{CO}\rangle CO$ und nicht etwa die von Sommaruga (2) vorgeschlagene zukomme.

C. Bodewig (3) berichtet über die Krystallform des *Isatins.* Das synthetische (4) erwies sich mit dem gewöhnlichen krystallographisch identisch. Es krystallisirt monoklin. a : b : c = 0,42499 : 1 : 0,50283; β = 85°18′. Formen + ½ P∞ ($\bar{1}02$), P∞ (011), ∞P∞ (010), ∞P (110). Winkel (010) : (011) = 63°24′, (011) : ($0\bar{1}\bar{1}$) = 8°25′, (110) : ($1\bar{1}0$) = 45°55′. Die aus Aceton umkrystallisirten, aus Indigo dargestellten Krystalle sind

(1) Ber. 1879, 351 [Anm. (3)]. — (2) JB. f. 1878, 512. — (3) Zeitschr. Kryst. 4, 65. — (4) Diese Seite.

stets Zwillinge nach (100) $\infty P \infty$; das synthetische Isatin zeigt dagegen einfache Krystalle. Ihre Spaltbarkeit ist ziemlich gut nach ($\bar{1}02$). Die Ebene der optischen Axen ist parallel (010).

A. Baeyer (1) hat das früher (2) kurz erwähnte *Isatinchlorid* $C_6H_4(\text{-}\overline{CO.CCl}NH\text{-})$ neuerdings in reichlicher Menge erhalten und ausführlicher beschrieben. Zu seiner Darstellung werden 5 g Isatin mit 6 bis 7 g Phosphorpentachlorid und 8 bis 10 g Benzol am Rückflufskühler auf dem Wasserbade erwärmt und wird nach Vollendung der Reaction, die unter Salzsäureentbindung vor sich geht, die erstarrte Masse von der Mutterlauge durch Absaugen befreit, mit Ligroïn abgewaschen und getrocknet. Der Körper ist eine braune, mit blauer Farbe in Alkohol, Aether, Eisessig und heifsem Benzol leicht, in kaltem Benzol und Ligroïn schwierig lösliche Substanz, welche sich nicht ohne Zersetzung umkrystallisiren läfst und sich vollständig beim Stehen an feuchter Luft oder Erwärmen auf 100° zersetzt, sowie unter Zersetzung bei 180° schmilzt. Trägt man dieses Chlorid in Eisessig, der mit etwas Zinkstaub versetzt ist, ein, oder übergiefst man es mit einer Lösung von Jodwasserstoff in Eisessig, so erhält man *Indigblau*, im ersteren Falle nach dem Hinstellen der anfangs farblosen Masse an die Luft während 24 Stunden. Die von den Krystallen des Indigblaus abgegossene Mutterlauge enthält aufserdem *Indigpurpurin* (3), das aus dieser durch Wasser und Natriumcarbonat gefällt werden kann. Es ist in Alkohol, Aether, Benzol und Chloroform, woraus es in verzweigten Nadeln krystallisirt, löslich, sowie leicht löslich in Eisessig. Mit dem Indigblau ist es isomer.

Derselbe (4) beschreibt einige *Isatinderivate*. Versetzt man eine Lösung von Isatin in Eisessig oder in mit diesem versetztem Alkohol mit Zinkstaub, so tritt Entfärbung der gelbrothen Lösung ein, die durch Kochen des Filtrats oder Hinstellen desselben an die Luft rasch wieder die ursprüngliche Farbe regenerirt. Eine wässerige Lösung von Isatin, die mit

(1) Ber. 1879, 456. — (2) JB. f. 1878, 509. — (3) JB. f. 1870, 874. — (4) Ber. 1879, 1309.

etwas Salzsäure versetzt ist, liefert hingegen durch Kochen mit Zinkstaub rasch unter Entfärbung *Dioxindol* (1). Derselbe schliefst daraus, dafs sich als Zwischenproduct der Reduction zu Dioxindol ein neuer Körper, das *Hydroïsatin*, bilde, dem Er die Formel $C_6H_4=[-C(OH)=C(OH)-NH-]$ giebt. Schüttelt man Isatin nach dem Auflösen in der dreifsigfachen Menge concentrirter Schwefelsäure mit Benzol bis zur Bildung einer rein blauen Masse, so erhält man *Indophenin* $C_{20}H_{15}NO(C_8H_5NO_2 + 2C_6H_6 = C_{20}H_{15}NO + H_2O)$, eine Substanz, welche man aus dem Rohproduct durch Wasser ausfällen und durch successives Kochen mit sehr verdünnter Natronlauge, Wasser, Eisessig, Alkohol und Aether reinigen kann. Die Bildung dieses Körpers läfst sich zum *Nachweis* geringer Mengen sowohl *Benzol* als auch *Isatin* ($^1/_{2000}$ mg) benutzen. Derselbe ist ein blaues, dem Indigblau äufserlich gleichendes Pulver, das in Wasser und Kohlenwasserstoffen nicht, in Alkohol, Aether und Chloroform sehr schwer, in Eisessig schwer, in concentrirter Schwefelsäure leicht mit blauer Farbe löslich ist. Krystallisirt (in Nadeln) ist es mittelst Auflösen in Phenol und Zusatz von Alkohol zu erhalten; Reductionsmittel verwandeln es in farblose Lösungen, woraus bei Luftzutritt sich der Farbstoff wieder abscheidet. — Mittelst Einwirkung von Brombenzol auf Isatin bei Gegenwart von concentrirter Schwefelsäure erhält man *Monobromindophenin* $C_{20}H_{14}BrNO$. — *Mononitroïsatin* $C_8H_4(NO_2)NO_2$ bildet sich auf die Weise, dafs man 1 Thl. Isatin in 10 Thl. concentrirter Schwefelsäure löst und die Lösung unter Abkühlen mit äquivalenten Mengen Salpeter versetzt. Man giefst das Ganze auf Eis aus und krystallisirt die gelben Körner aus Alkohol um. Dieses Derivat erscheint in kleinen, rosettenartig gruppirten Nadeln vom Schmelzpunkt 226 bis 230°, die in höherer Temperatur zersetzt werden und in Wasser schwer, in Alkohol leichter löslich sind. — *Monobromisatinchlorid* $C_8H_3NOBrCl$ (2) wird aus Monobromisatin mittelst äquivalenten Mengen Phosphorpentachlorid und der doppelten Menge Benzol durch Kochen

(1) JB. f. 1870, 628. — (2) Ber. 1879, 1315.

bis zur völligen Lösung bereitet. Zur Reinigung streicht man das in Nadeln abgeschiedene Rohproduct auf Thonplatten, trocknet es im Vacuum über Kali und Schwefelsäure und wäscht es mit Ligroïn. Es zeigt rothbraune, in heifsem Benzol, Alkohol, Aether und Chloroform leicht lösliche Kryställchen.

E. Schunck und H. Römer (1) haben gezeigt, dafs das *Pflanzenindican* (2) nicht, wie man versucht wäre zu glauben, Indigweifs enthält. Die Zersetzung desselben mittelst Salzsäure im luftleeren Raum ergab weder Indigweifs noch Indigblau und entstand letzteres auch nicht, als die Masse an die Luft gebracht und mit überschüssigem Alkali versetzt wurde. Liefs man indefs zu dem im luftleeren Raum befindlichen Gemisch von Indican und Salzsäure Eisenchlorid treten, so bildeten sich ansehnliche Mengen von Indigblau, wahrscheinlich neben Indigpurpurin (3).

Alkohole der Fettreihe.

G. Niederist (4) hat Seine (5) Untersuchungen über die Einwirkung von *Wasser auf die Haloïdverbindungen der Alkoholradicale* fortgesetzt und Seine Vermuthung bestätigt gefunden, dafs die Haloïdverbindungen der ein- und zweiwerthigen Alkohole durch Behandlung mit einem Ueberschufs von Wasser fast immer in Alkohol übergeführt werden können. I. 26,2 g *Methyljodid* gingen schon bei achtstündigem Erhitzen mit 400 g Wasser in einer Champagnerflasche im Wasserbade vollständig in Lösung und lieferten 20,2 g Jodwasserstoffsäure (berechnet 23,61 g) und 6 ccm (berechnet 7,5 ccm) Methylalkohol. II. *Jodallyl* lieferte bei langem Kochen mit der 20 fachen Menge Wasser

(1) Ber. 1879, [illegible]. — (2) JB. f. 1878, 1193. — (3) JB. f. 1870, 874 und dieser JB. S. 478. — (4) Ann. Chem. 196, 349; Wien. Acad. Ber. (2. Abth.) 78, 541. — (5) JB. f. 1877, 397.

schon am Rückflufskühler fast die theoretische Ausbeute an Allylalkohol. III. *Hexyljodid* (aus Mannit) ging ebenfalls beim Kochen mit Wasser am Rückflufskühler gröfstentheils in den bei 135 bis 138° siedenden *Hexylalkohol* über. Daneben entstand — wie schon früher gefunden — etwas *Hexylen*. — IV. Während *Benzylchlorid* nach Limpricht (1) bei achtstündigem Erhitzen mit dem doppelten Volumen Wasser auf 190° Benzyl, Anthracen und Benzyläther liefert, geht es beim Erwärmen mit der 20- bis 25fachen Menge Wasser auf 100 bis 110 oder bei etwa 23stündigem Kochen am Rückflufskühler beinahe vollkommen (76 Proc. der theoretischen Ausbeute) in Salzsäure und *Benzylalkohol* über. — V. *Aethylenbromid* (2) gab mit der 26fachen Wassermenge beim Kochen am Rückflufskühler oder in Champagnerflaschen im Wasserbade über 60 Proc. *Glycol*. Daneben entstanden keine leichter flüchtigen Körper. — VI. *Propylenbromid* (Siedepunkt 138,5 bis 141°) wurde ebenfalls in *Propylenglycol* (Ausbeute 43 Proc.) verwandelt. Daneben entstand *Aceton* (3). Das Propylenglycol siedete bei 186°. — VII. *Amylenbromid* (käufliches aus Amylalkohol und Chlorzink) ging in eine angenehm riechende, bei 94 bis 96° siedende Flüssigkeit von der Zusammensetzung $C_5H_{10}O$ *(Amylenoxyd?)* über.

A. Renard (4) hat Seine (5) Untersuchungen über die *Einwirkung von elektrolytischem Sauerstoff auf Alkohole* ausführlich mitgetheilt. Ueber die mit *Methylalkohol, Aethylalkohol, Glycol* und *Glycerin* erhaltenen Resultate wurde schon früher referirt. — *Methylschwefelsäure* liefert *Formaldehyd*, welcher sich theils zu *Trioxymethylen* polymerisirt, theils in Ameisensäure verwandelt wird. — Aehnlich verhält sich *Aethylschwefelsäure*, welche *Aldehyd*, Ameisensäure und Essigsäure liefert. — *Mannit* liefert bei der Elektrolyse in wässeriger, mit Schwefelsäure angesäuerter Lösung am negativen Pol Wasserstoff, am positiven Pol Kohlensäure, Kohlenoxyd und Sauerstoff; aufserdem ent-

(1) JB. f. 1866, 592. — (2) Vgl. die Arbeit von Grosheintz in diesem JB. S. 495. — (3) JB. f. 1872, 311; f. 1873, 301. — (4) Ann. chim. phys. [5] 17, 289. — (5) JB. f. 1875, 253, 257, 270; f. 1877, 521.

steht *Trioxymethylen*, Ameisensäure, Oxalsäure, eine nicht gährungsfähige Zuckerart (welche auch unter denselben Bedingungen aus Glycerin entsteht und von v. Gorup-Besanez aus Mannit und Platinschwarz erhalten wurde) und eine *Säure* $C_6H_8O_8$, deren *Calciumsalz* 2 Mol. Krystallwasser zu enthalten scheint. *Glucose* ging in *Trioxymethylen*, Ameisensäure und Zuckersäure über. — *Essigsäure*, *Ameisensäure* und *Oxalsäure* werden bei der Elektrolyse in Kohlensäure und Kohlenoxyd verwandelt.

J. de Montgolfier und E. Giraud (1) fanden, daſs im *Aethyl-*, *Isopropyl-* und anderen *Jodiden* der *Fettreihe* das Jod mit Hülfe von Quecksilberbromid leicht durch Brom ersetzt werden kann. Diese Umsetzung gelingt hingegen nicht beim *Allyljodid*. Werden beide Körper im geschlossenen Rohr auf 200° erhitzt, so erhält man Propylwasserstoff, Bromwasserstoffsäure und Kohle. Beim Erhitzen von *Aethylenbromid* mit Quecksilberchlorid auf 200° bildet sich, wie schon Friedel und Silva gefunden haben, Aethylenchlorid, bei 180° wird jedoch auch *Aethylenchlorobromid* erhalten. Dieser Körper siedet bei 105 bis 107°; seine Dichte ist kleiner wie die eines Gemenges von Aethylenchlorid und Aethylenbromid; durch alkoholisches Kali bilden sich Kaliumbromid und Aethylenchlorid.

Ch. Bardy und L. Bordet (2) fanden, daſs man beliebige Quantitäten von *reinem Methylalkohol* leicht darstellen kann, wenn man zunächst aus rohem Methylalkohol (am besten die sogenannten méthylènes de queue oder die letzten Antheile eines guten Handelsproducts von 99°) *Ameisensäuremethyläther* bereitet und letzteren durch eine berechnete Menge Natronlauge von 30° B. verseift. Zur Darstellung des Aethers werden berechnete Mengen von bei 130° getrocknetem ameisens. Natrium, Methylalkohol und wässerige Salzsäure in einen Kolben gebracht und wird dieser auf dem Wasserbade erhitzt. Die Dämpfe

(1) Compt. rend. **88**, 658; Ber. 1879, 1211 (Corresp.). — (2) Bull. soc. chim. [2] **31**, 531; Ber. 1879, 668 (Corresp.); Compt. rend. **88**, 183; Ann. chim. phys. [5] **16**, 560.

gehen zunächst durch einen aufwärts gerichteten Kühler, dessen Wasser nicht erneuert wird, dann durch einen zweiten abwärts gerichteten gut abgekühlten Kühler. Sobald das Kühlwasser des ersteren die Temperatur von 45° erreicht hat, wird die Operation unterbrochen. Der übergegangene Aether wird mit einigen Tropfen Sodalösung von mitgerissener Salzsäure befreit und ist nach ein bis zweimaliger Destillation rein (Siedep. 32°). Der durch Verseifen desselben erhaltene Methylalkohol wird durch Potasche getrocknet und schliefslich durch Natrium und Phosphorsäureanhydrid von den letzten Spuren Wasser befreit.

Dieselben (1) haben die von G. Krell (2) entdeckte und später von G. Krämer und M. Grodzki (3) geprüfte Methode, „*den Gehalt an Methylalkohol im Holzgeist* (methylène) durch Ueberführen in Jodmethyl und Bestimmen des letzteren zu finden" weiter ausgebildet. Man bringt in einen Kolben 15 g schwefelkohlenstofffreien Jodphosphor (J_2P), befestigt denselben an einem Liebig'schen Rückflufskühler, dessen Kühlrohr mit einigen eiförmigen Erweiterungen versehen ist und läfst zuerst tropfenweise 5 ccm Holzgeist, dann 5 ccm Jodwasserstoffsäure von 1,7 spec. Gewicht, welche das gleiche Gewicht Jod gelöst enthält, hinzufliefsen. Der Kolben wird im Wasserbade auf 80 bis 90° erhitzt, dann destillirt man aus dem Wasserbade ab, so lange noch etwas übergeht, läfst noch 5 bis 6 ccm Wasser in den Kolben einfliefsen und einige Minuten mit kleiner Flamme lebhaft kochen, um das Kühlrohr zu reinigen (von Jodphosphonium). Das übergegangene und in einer graduirten Röhre aufgefangene Destillat wird hierauf mit 7 bis 8 ccm Wasser geschüttelt. Dann läfst man absitzen und bestimmt die Schicht Jodmethyl. Hierbei ist zu berücksichtigen, dafs 1 Thl. Jodmethyl sich in 125 Thl. Wasser löst, dafs die wässerige Schicht also noch 0,008 Jodmethyl enthält. Ferner bleibt im Destillirkolben etwas Jodmethyl zurück; diese Menge wird ein für allemal für einen Apparat bestimmt,

(1) Ann. chim. phys. [5] 16, 565; Ber. 1879, 669 (Corresp.). — (2) JB. f. 1873, 951. — (3) JB. f. 1874, 842; f. 1876, 1006.

dadurch, daſs man eine bekannte Menge Jodmethyl mit etwas Wasser destillirt; die Differenz zwischen der angewandten und wieder erhaltenen Menge Jodmethyl wird angemerkt. Reiner Methylalkohol lieferte Ihnen die theoretische Menge Jodmethyl. Bei Gegenwart von Aceton in dem Holzgeist geht ersteres in die Jodmethylschicht über und vermehrt dieselbe. Um auch diesem Fehler vorzubeugen schütteln Sie nach dem Waschen die Jodmethylschicht noch einmal mit einer gleichen Menge Wasser und notiren die dadurch bewirkte Raumverminderung. Mit Hülfe folgender Tabelle, welche so aufgestellt war, daſs verschiedene Gemenge von Aceton und Methyljodid (von letzterem von 70 bis 99 Proc.) mit Wasser geschüttelt und ihre Verminderung notirt wurde, läſst sich der wirkliche Gehalt an Jodmethyl feststellen.

Verminderung, welche 1 Vol. eines Gemenges von Jodmethyl und Aceton durch Schütteln mit dem gleichen Volum Wasser erleidet in Procenten:	Wirklicher Gehalt von Jodmethyl in 1 Vol. solcher Mischung in Procenten:
18,7	70
18,0	71
17,3	72
16,6	73
15,9	74
15,2	75
14,6	76
13,9	77
13,2	78
12,5	79
11,8	80
11,2	81
10,6	82
10,0	83
9,5	84
8,9	85
8,3	86
7,7	87
7,1	88
6,5	89
5,9	90
5,3	91

Verminderung, welche 1 Vol. eines Gemenges von Jodmethyl und Aceton durch Schütteln mit dem gleichen Volum Wasser erleidet in Procenten :	Wirklicher Gehalt von Jodmethyl in 1 Vol. solcher Mischung in Procenten :
4,7	92
4,1	93
3,5	94
2,9	95
2,4	96
1,8	97
1,3	98
1,0	99
0,8	100.

J. A. Blaikie (1) hat Seine (2) mit Crum-Brown begonnene Untersuchung über *Trimethylsulfin* fortgesetzt. Das unterschwefligs. Salz des Trimethylsulfins zersetzt sich nach folgender Gleichung: $[(CH_3)_3S]_2S_2O_3 = [(CH_3)_2S(CH_3)]S_2O_3 + (CH_3)_2S$. Das *methylunterschwefligs. Trimethylsulfin*, welches auf diese Weise erhalten wird, ist sehr hygroskopisch und wird allmählich zu einem Sulfat oxydirt. Seine Lösung entfärbt nicht Jodlösung. Dieses spricht für die Constitutionsformel $(CH_3)_3S$-O-SO_2-S-CH_3. *Schwefligs. Trimethylsulfin* entsteht bei der Einwirkung von schwefliger Säure auf das Hydrat. Es krystallisirt gut, aber es ist etwas schwierig als normales Salz zu erhalten. Das fast normale Salz giebt nicht, wie das Hyposulfit, das Krystallwasser über Phosphorsäureanhydrid in der Kälte ab, jedoch wird es bei 140° wasserfrei. Beim Erhitzen auf 175° entsteht Methylsulfid. Beim Abkühlen liefert der Rückstand eine hygroskopische, krystallinische Masse (wahrscheinlich $(CH_3)_3S$-SO_3-CH_3). Mit Jodkalium entsteht Trimethylsulfinjodid und das Methylsulfinat des Kaliums $(CH_3)_3S . SO_3 . CH_3 + KJ = KSO_3CH_3 + (CH_3)_3SJ$. — Das *essigs. Trimethylsulfin* entsteht aus Trimethylsulfinjodid und essigs. Silber; es ist nicht krystallisirbar und zersetzt sich beim Erhitzen auf 100° in Essigsäuremethyläther und Methylsulfid. — Das auf analoge Weise aus benzoës. Silber gewonnene

(1) Chem. News **39**, 51. — (2) JB. f. 1878, 518.

Benzoat des *Trimethylsulfins* zerfällt beim Erhitzen auf 100° in Benzoësäuremethyläther und Methylsulfid. — Das *dithions. Trimethylsulfin* entsteht beim Neutralisiren einer wässerigen Lösung von Dithionsäure mit Trimethylsulfinhydroxyd. Beim Verdampfen der Lösung auf dem Wasserbade beginnt es nach einiger Zeit zu krystallisiren, man erhält es in durchsichtigen würfelförmigen Krystallen. Dieselben sind nicht hygroskopisch und unlöslich in heifsem Alkohol. Bei 120° verliert es 1 Mol. Krystallwasser, gegen 220° schweflige Säure und Methylsulfid, beginnt zu schäumen und schmilzt. Hierbei zersetzt es sich nach der Gleichung : $[(CH_3)_3S]_2 . S_2O_6 . H_2O = (CH_3)_2S . SO_4 . CH_3 + (CH_3)_2S + H_2O$.

P. Claesson (1) hat eine Arbeit über *neutrale* und *saure Sulfate* des *Methyl-* und *Aethylalkohols* veröffentlicht. Zur Darstellung der Verbindungen aus den verschiedenen Alkoholen benutzte Er die nach einer Vorschrift von Michaelis erhaltene *Chlorsulfonsäure* $SO_2\langle^{Cl}_{OH}$. Zu diesem Zwecke wird Phosphorpentachlorid mit schwach rauchender Schwefelsäure (zu gleichen Molekülen) versetzt und aus einer nicht tubulirten Retorte destillirt, bis — nachdem Phosphortrichlorid übergegangen — eine Probe des Destillats unter starker Explosion auf Wasser einwirkt, ohne dafs vorher Oeltropfen sich absondern. Die jetzt überdestillirende Chlorsulfonsäure wird besonders aufgefangen, während Metaphosphorsäure und etwas Schwefelsäure zurückbleibt. Die so dargestellte Chlorsulfonsäure enthält jedoch noch etwas Phosphorverbindungen und freie Schwefelsäure. Sie wurde auch dargestellt durch Einleiten von Salzsäure in rauchende Schwefelsäure. Die von Baumstark (2) aus dem sog. Oxychlorür der Schwefelsäure und Alkohol oder Aether erhaltenen Körper können nach Claesson mit Seinen Untersuchungen nicht verglichen werden, da Baumstark keine Chlorsulfonsäure, sondern Pyrosulfurylchlorid angewendet hat. Hingegen hat Mazurowska-

(1) J. pr. Chem. [2] 19, 231. — (2) JB. f. 1866, 288.

Orlowsky (1) nicht genügend gereinigte Substanzen unter Händen gehabt. Claesson erhielt bei der Einwirkung von Methylalkohol auf Chlorsulfonsäure *Methylätherschwefelsäure*. Dieselbe ist ein bei —30° noch nicht fest werdendes Oel, welches in wasserfreiem Aether in allen Verhältnissen löslich ist. Wird aber gewöhnlicher wasserhaltiger Aether zugesetzt, so trennt die Säure sich, indem sie Wasser aufnimmt, von dem Aether in zwei Schichten. Beim Erhitzen auf 130 bis 140° geht sie in Schwefelsäure und *Methylsulfat* über. — Läfst man unter guter Kühlung *Aethylalkohol* zu der Chlorsulfonsäure tropfen, so bildet sich fast nur Salzsäure und *Aethylätherschwefelsäure*. Das in Wasser gebrachte Product scheidet nur sehr wenig von dem Chlorsulfonsäureäthyläther ab. Wird aber der Mischungskolben während der Operation nicht abgekühlt, so entsteht Chlorsulfonsäureäther in ziemlich bedeutender Menge. (I. $C_2H_5OH + OH . SO_2 . Cl = OHSO_2 . OC_2H_5 + HCl$; II. $C_2H_5OH + OHSO_2Cl = C_2H_5 . O . SO_2 . Cl + H_2O$). — Claesson hat ferner die Menge der entstandenen *Aetherschwefelsäure* von Neuem (2) bestimmt, welche beim Vermischen von Alkohol mit concentrirter Schwefelsäure erhalten wird. Er fand hierbei, dafs unter Anwendung von gleichen Molekülen Alkohol und Säure 57,1 Proc. Aetherschwefelsäure gebildet werden, aber dafs diese Ausbeute durch erhöhten Zusatz entweder von Alkohol oder Schwefelsäure gesteigert wird. Unter Anwendung von 3 Mol. Alkohol auf 1 Mol. Schwefelsäure ist das Maximum 77,4 Proc. erreicht. — Die Ausbeute an *Methylätherschwefelsäure* ist unter ähnlichen Bedingungen ungefähr dieselbe, wie von Aethylätherschwefelsäure. — Claesson stellte aufserdem nach der Methode von M. Müller (3) den *Chlorsulfonsäureäthyläther* dar und fand

(1) JB. f. 1875, 249; f. 1876, 330. — (2) Nach Hennel, Ann. chim. phys. (1829) 42, 77, entstehen aus gleichen Gewichtstheilen Schwefelsäure und Alkohol von 90 Proc. 56 Proc. Aetherschwefelsäure; bei Anwendung gleicher Moleküle Alkohol und Schwefelsäure erhielt Millon [Ann. chim. phys. (1847) 19, 227] 77 Proc., Berthelot [Bull. soc. chim. (1870) 13, 295] 59 Proc. Aetherschwefelsäure. — (3) JB. f. 1873, 208.

dessen Siedepunkt bei 151 bis 154°. Mit Alkohol liefert er Chloräthyl, Aethylschwefelsäure, Salzsäure, Aethylsulfat und Aethyläther. Mit Chlorsulfonsäure geht er in *Aethionsäure* über. Das *Aethylsulfat* entsteht außer auf obige Weise auch durch vorsichtige Destillation von wasserfreier Aetherschwefelsäure im Vacuum bei etwa 140°. Es kann auch erhalten werden, wenn man ein Gemenge von gleichen Molekülen absolutem Alkohol und Schwefelsäure nach dem Erkalten zuerst mit Eis und darauf mit Wasser verdünnt und die so erhaltene Flüssigkeit mit Chloroform extrahirt. Es siedet bei 208°; sein spec. Gewicht ist 1,1837 bei 19°. Das *Methylsulfat* destillirt bei 187°. Auf die Kritik, welche Claesson sich über die Arbeiten von Behrend (1) gestattet und auf die Erwiderung des Letzteren (2) wird verwiesen.

Js. Pierre und E. Puchot (3) besprechen einige Erscheinungen, welche bei der Destillation des *Alkohols* auftreten. Die ersten Antheile sind eine grasgrün oder gelblich gefärbte Flüssigkeit, welche auf die Haut wie Jod einwirkt und einen pfefferartigen Geschmack besitzt. Die Destillationsrückstände enthalten ölartige Körper, welche leichter als Wasser sind und theerartige Producte. Künstlich kann man diese Substanzen durch Destillation eines Gemenges von Alkohol und Aldehyd mit einigen Tropfen Kalilauge darstellen. Als Rückstand bleibt bei der Destillation etwas Aldehydharz.

J. A. Le Bel (4) hat Versuche über die *Scheidungsgrenze des Alkohols vom Wasser* durch Destillation angestellt. Mit Hülfe eines Fractionirungsapparats (nach Henninger und Le Bel) von 23 Aufsätzen (plateaux) konnte Er nach zweimaligem Destilliren Alkohol von 95 Proc. erhalten. Eine dritte Destillation erhöhte den Alkoholgehalt kaum noch, hingegen wurde bei Anwendung von 33 Aufsätzen bei jeder Destillation ein halber Grad gewonnen; die höchste Grenze war 96,5 Proc.

(1) JB. f. 1876, 330. — (2) J. pr. Chem. [2] 20, 382. — (3) Compt. rend. 89, 787; Ber. 1879, 1706 (Corresp.). — (4) Compt. rend. 89, 912; Ber. 1879, 1709 (Corresp.).

Bei der Destillation eines mit Kalk getrockneten Alkohols von 98,5 Proc. in demselben Apparate ging zuerst ein Alkohol von 97,4 Proc. über; der Rückstand war 99,3 procentiger Alkohol. Es enthält also das Gemenge von Wasser und Alkohol, welches ohne sich zu trennen übergeht, zwischen 96,5 bis 97,4, wahrscheinlich 97 Proc. Alkohol.

R. Schmitt und Goldberg (1) haben die Einwirkung von Chlorkalk auf absoluten Alkohol studirt und beobachtet, daſs hierbei je nach der Güte des Chlorkalks nach 7 bis 10 Minuten energische Selbsterwärmung des Gemenges eintritt und neben viel unverändertem Alkohol ein grünlichgelbes Oel destillirt, das sich in der Vorlage unter dem Einflusse des Lichtes oder der Wärme unter Abgabe von Salzsäure- und Unterchlorigsäuredämpfen explosionsartig zersetzt. Es gelang nicht, dieses explosive Oel zu isoliren und seine Zusammensetzung festzustellen, nach seiner Bildungsweise und den Zersetzungsproducten halten Sie es für *Unterchlorigsäureäther*. Die Zersetzungsproducte bestanden aus Alkohol, Aldehyd, Monochloracetal (Siedepunkt 154 bis 155°), Dichloracetal (Siedepunkt 185 bis 190°), Chloroform und einer bei 77 bis 78° siedenden Flüssigkeit, welche Sie für einen *Chlormethyläthyläther* C_3H_7ClO halten. — Letztere Verbindung scheint neben Dichloracetal aus Monochloracetal und Chlorkalk zu entstehen.

Nach A. Letellier (2) wird *Aethylalkohol* beim Erhitzen mit ammoniakalischer Kupferoxydlösung in einer zugeschmolzenen Röhre auf 180° in Essigsäure verwandelt. Hierbei wird unter Entfärbung der Kupferlösung Kupferoxydul gebildet. Auch andere *Alkohole*, *Glycerin*, *Benzol*, *Terpentinöl* bewirken eine Entfärbung der Kupferlösung.

J. A. Le Bel und W. H. Greene (3) erhielten bei der Einwirkung von Chlorzink auf *Normalbutylalkohol* normales *Dimethyläthylen* $CH_3.CH{=}CH.CH_3$. — Aus *Isobutylalkohol* (4) entsteht zuerst *Isobutylen* $\left.\begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}\right\}C{=}CH_2$, dann ebenfalls Dimethyläthylen.

(1) J. pr. Chem. [2] 19, 393; Ber. 1879, 1472 (Corresp.). — (2) Compt. rend. 89, 1105. — (3) Compt. rend. 89, 413; Ber. 1879, 2262 (Corresp.). — (4) JB. f. 1878, 373.

B. Brauner (1) hat die Einwirkung von *Isobutyljodid* auf Silbercyanat näher studirt, um festzustellen (da das Reactionsproduct dieser beiden Körper mit Aetzkali Trimethylcarbinolamin und Isobutylamin (2) liefert), bei welchem Punkte der Reaction die molekulare Umlagerung stattfindet. Hierbei zeigte sich nun, daſs die Reaction von Silbercyanat auf Isobutyljodid normal verläuft, wenn man ein Verdünnungsmittel (Sand) anwendet oder stark abkühlt. In diesem Falle entsteht wesentlich *Isobutylcyanat*, welches mit Aetzkali oder Salzsäure in Isobutylamin übergeht. Wendet man keine Vorsichtsmaſsregeln an, so entsteht Butylen, Cyansäure und *tertiäres Butylcyanat*. Letzteres bildet eine farblose, angenehm aromatisch, dann stechend riechende Flüssigkeit von 0,8676 spec. Gewicht (bei 0°), welche bei 85,5° (corrigirt) siedet. Die Dampfdichte wurde 3,48 gefunden, während die Formel $C_4H_9 . N . CO$ 3,42 verlangt. Von Aetzkali und Salzsäure wird es in tertiäres Butylamin umgewandelt. Das Chlorhydrat des letzteren schmilzt bei 273°. Mit Wasser bildet sich der bei 242° (uncorrigirt) schmelzende *tertiäre Dibutylharnstoff* $[(CH_3)_3 . CNH]_2CO$, welcher auch mit tertiärem Butylamin entsteht. Hingegen liefert das tertiäre Butylcyanat mit Isobutylamin einen bei 163° schmelzenden *Harnstoff* $(CH_3)_3C\text{-}NH\text{-}CO\text{-}NH\text{-}CH_2 . CH(CH_3)_2$. Das tertiäre Butylcyanat erstarrt nicht bei —25°; mit Triäthylphosphin polymerisirt es sich nicht, auch nicht beim Erwärmen. Beim Erhitzen auf 100° wird es nicht verändert, bei 180° entsteht Butylen und Cyansäure resp. Cyanursäure. — Dem Rückstand, welcher bei der Destillation von Isobutyljodid über Silbercyanat bleibt, kann man mit Aether einen dem *Butylcyanat isomeren* Körper C_4H_9NCO ausziehen, welcher nach dem Verdampfen des Aethers als unangenehm riechende krystallinische Masse zurückbleibt.

W. H. Greene (3) beschreibt den *Dioxyäthylmethylenäther*. Das zu seiner Bereitung dienende *Methylenchlorür* (4) wurde durch Einwirkung von Chlorwasserstoffsäure auf mit verdünntem

(1) Ber. 1879, 1874 und 1877. — (2) JB. f. 1872, 625. — (3) Compt. rend. 89, 1077. — (4) JB. f. 1869, 342.

Chloroform (1 Vol. Chloroform und 2 bis 3 Vol. Alkohol) überschichtetes Zink dargestellt, derart, dafs man die Säure allmählich auf das Gemisch fliefsen läfst. Die bei der lebhaften Reaction destillirende Masse ist ein Gemisch von Methylenchlorür und Chloroform und läfst man die Destillation so lange vor sich gehen, bis in reichlicher Menge der Alkohol in der Vorlage erscheint. Das Destillat wird bis zum Siedepunkt 40 bis 41° rectificirt; man erhält auf diese Weise 20 Proc. des angewendeten Chloroforms an Methylenchlorür. Um aus diesem den Dioxyäthylmethylenäther zu gewinnen, bringt man dasselbe (1 Mol.) an einem Rückflufskühler mit der vierfachen theoretischen Menge Alkohol verdünnt mit (1 Mol.) Natrium in Scheibchen allmählich zusammen, erhitzt eine Stunde lang das Ganze nach der Einwirkung und destillirt sodann zur Trockne ab. Der neue Körper findet sich in dem unterhalb 78° siedenden Antheile des Destillats und wird durch Behandlung mit einer Lösung von Chlorcalcium, Abtrennen der oberen Schicht, Trocknen und Rectificiren daraus rein gewonnen. Es stellt eine stark und angenehm riechende, bei 89° (corrigirt, 769 mm) siedende Flüssigkeit dar vom spec. Gewicht 0,851 bei 0°, die in Wasser wenig löslich ist und sich mit Alkohol und Aether in jedem Verhältnisse mischen läfst.

J. A. Le Bel (1) veröffentlichte einige Beobachtungen über rechtsdrehenden *Amylalkohol*, auf welche verwiesen werden mufs.

W. H. Greene (2) empfiehlt zur Darstellung des *Amylnitrits* (3), Amylalkohol mit Kaliumnitrit zu mischen und auf dem Wasserbade nach und nach mit Schwefelsäure (verdünnt mit dem gleichen Vol. Wasser) zu versetzen. Das Amylnitrit destillirt mit den Wasserdämpfen über und wird durch Waschen mit Potaschelösung, Trocknen mit festem kohlens. Kalium und Destillation gereinigt.

J. A. Le Bel (4) machte Mittheilung über das synthetische

(1) Bull. soc. chim. [2] 31, 104. — (2) Pharm. J. Trans. [3] 9, 899. — (3) JB. f. 1874, 352; f. 1878, 526. — (4) Compt. rend. 89, 312; Ber. 1879, 2163 (Corresp.).

Methylpropylcarbinol $[(CH_3)(C_3H_7)]CHOH$. Dasselbe war durch Behandeln des Methylbutylketons mit Natrium dargestellt worden. Das Methylbutylketon wieder entstand durch Destillation eines Gemenges von butters. und essigs. Kalk. 1 kg Buttersäure lieferte hierbei 140 g Methylpropylcarbinol vom Siedepunkte 116 bis 120°. Schon früher hatte Derselbe gefunden, dafs *Penicillium glaucum* in einer Lösung von Methylpropylcarbinol (5 : 1000), welches aus den Olefinen des Petroleums gewonnen war, sehr gut gedeiht. Hierbei wird von den beiden in dem Carbinol enthaltenen, sich gegen den polarisirten Lichtstrahl verschieden verhaltenden Isomeren das Eine zerstört. Dasselbe Verhalten zeigt auch das synthetische Methylpropylcarbinol. Nach der Einwirkung von Penicillium glaucum zeigte es sich, dafs der Alkohol das polarisirte Licht für 22 ccm um —12°33′ nach links drehte. — Bei der *Traubensäure* zerstört Penicillium glaucum die Rechtsweinsäure, bei dem inactiven Gährungsamylalkohol die linksdrehende Modification.

K. Rjabinin (1) hat den *Methyl-* und *Aethyläther* des *Diallylcarbinols* durch Einwirkung von Jodmethyl und Jodäthyl auf die Natriumverbindung des Diallylcarbinols dargestellt. Die beiden Aether sind ziemlich bewegliche, eigenthümlich riechende Flüssigkeiten. Der *Methyläther* siedet unter 763,3 mm Druck (reducirt auf 0°) bei 135 bis 136° und hat das spec. Gewicht bei 0° = 0,8258, bei 20° (auf Wasser gleich 0° bezogen) 0,8096 und den Ausdehnungscoëfficienten für 1° zwischen 0° und 20° = 0,0010. — Der Siedepunkt der *Aethylverbindung* liegt zwischen 143 und 144° (795 mm bei 0°), sein spec. Gewicht ist bei 0° = 0,8218 und bei 20° (auf Wasser bei 0° bezogen) = 0,8023; der Ausdehnungscoëfficient für 1° zwischen 0° und 20° ist = 0,00121. Beide Aether liefern unter dem Einflusse von Kaliumdichromat und Schwefelsäure fast ausschliefslich Kohlensäure; bei der Oxydation mit Kaliumpermanganat entsteht aber aus dem Methyläther (neben Kohlensäure und Oxalsäure) *β-Methoxyglutarsäure* $COOH . CH_2 . CH(OCH_3)CH_2 . COOH$. Diese Säure

(1) Ber. 1879, 2374 (Corresp.).

bildet einen dickflüssigen Syrup, welcher nach langem Stehen unter dem Exsiccator nur theilweise zu Krystallen erstarrte. Das *Calciumsalz* scheidet sich in Form eines dickflüssigen Syrups aus, der sich mit einer krystallinischen Kruste überzieht. Das *Baryumsalz* krystallisirt in kugelförmigen Aggregaten, das *Silbersalz* in dünnen kurzen Prismen.

K. Rjabinin und A. Saytzeff (1) haben durch Zusammenbringen von Allyljodür, Zink und isobuttersaurem Aethyl *Diallylisopropylcarbinol* dargestellt. Der Alkohol siedet bei 182 bis 185°, ist in Wasser unlöslich, hat bei 0° das spec. Gewicht 0,8647, bei 20° (auf Wasser gleich 0° bezogen) 0,8512 spec. Gewicht und den Ausdehnungscoëfficienten 0,00079; er absorbirt beim Stehen an der Luft Sauerstoff und liefert unter dem Einflusse von Kaliumdichromat und Schwefelsäure Kohlensäure und Essigsäure.

Semljanizin (2) erhielt *Allylmethylpropylcarbinol* aus Jodallyl, Zink und Methylpropylketon. Der Alkohol ist eine ziemlich bewegliche, farblose, angenehm, etwas campherartig riechende Flüssigkeit, die bei 159 bis 160° (742,8 mm bei 0°) siedet, optisch inactiv und in Wasser unlöslich ist. Sein spec. Gewicht ist bei 0° = 0,8486, bei 20° (auf Wasser bei 0° bezogen) = 0,8345. Der Ausdehnungscoëfficient für 1° zwischen 0° und 20° = 0,00084. Der Alkohol verbindet sich energisch mit Brom, bei der Oxydation mit Kaliumdichromat und Schwefelsäure liefert er fast ausschliefslich Kohlensäure, mit Kaliumpermanganat geht er in *β-Methylpropyläthylenmilchsäure* $C_7H_{14}O_3 = CH_3 . CH_2 . CH_2 . COH(CH_3) . CH_2 . COOH$ über, welche auch nach langem Aufbewahren unter dem Exsiccator syrupförmig bleibt. Auch das *Calcium-* und *Baryumsalz* sind anfangs syrupförmig, überziehen sich aber später mit einer Krystallhaut. Das *Silbersalz* bildet kurze sternförmig gruppirte Prismen.

Nach A. Schirokoff und A. Saytzeff (3) ist *Diäthyl-*

(1) Ber. 1879, 689 (Corresp.); Bull. soc. chim. [2] **31**, 199 (Corresp.); Ann. Chem. **197**, 70. — (2) Ber. 1879, 2375 (Corresp.). — (3) Ann. Chem. **196**, 113; Bull. soc. chim. [2] **31**, 67.

allylcarbinol (1) eine farblose, sehr bewegliche, nach Campher riechende Flüssigkeit, welche (bei 726,7 mm Bar.) bei 156° siedet. Das spec. Gewicht bei 0° ist = 0,8891, bei 20° = 0,8711.

P. und A. Saytzeff (2) haben Ihre (3) Untersuchungen über Allyldipropylcarbinol auch an anderer Stelle mitgetheilt.

E. Eichler (4) hat aus dem Octylalkohol aus dem ätherischen Oel von Heracleum Sphondylium einige neue *Octylverbindungen* (5) dargestellt. Das *Nitrooctan* $C_8H_{17}NO_2$ entsteht neben Salpetrigsäureoctylester bei der Einwirkung von Jodoctyl auf Silbernitrit und siedet gegen 205 bis 212°. Von wässeriger Kali- oder Natronlösung wird es gar nicht verändert, von alkoholischer Kalilösung mit rother Farbe gelöst und mit Säuren wieder unverändert abgeschieden. In Benzol liefert es mit Natrium eine weiſse, in Alkohol lösliche, nicht krystallirbare Verbindung. Mit salpetriger Säure geht es in die ölförmige *Octylnitrolsäure* über, welche durch Schwefelsäure in Octylsäure $C_7H_{15}.CO.OH$ übergeführt werden kann. — Eisenfeile und Eisessig verwandelt das Nitrooctan in *Octylamin* $C_8H_{17}.NH_2$ (6), das bei 185 bis 187° unzersetzt siedet und leicht Kohlensäure aus der Luft anzieht, unter Bildung eines krystallinischen Carbonats. — *Salpetrigsäureoctylester* $C_8H_{17}.ONO$ bildet sich beim Einleiten von salpetriger Säure in Octylalkohol und Erhitzen im geschlossenen Gefäſse auf 100°; er siedet bei 175 bis 177°, hat ein spec. Gewicht von 0,862 bei 17° und ist unlöslich in Wasser, aber leicht löslich in Aether und Alkohol. — *Octylcyanid* $C_8H_{17}.CN$ siedet constant bei 214 bis 216° und hat das spec. Gewicht 0,786 bei 16°. Es ist unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol und Aether. Von Säuren und Alkalien wird es verseift. — Jodoctyl liefert mit alkoholischem Kali kein Octylen, sondern Octylalkohol. — *Quecksilberdioctyl* $(C_8H_{17})_2Hg$

(1) JB. f. 1878, 526. — (2) Ann. Chem. 196, 109. — (3) JB. f. 1878, 531. — (4) Ber. 1879, 1879. — (5) Zincke, JB. f. 1869, 370; Renesse, JB. f. 1873, 366; f. 1874, 619; Möslinger, JB. f. 1876, 353. — (6) Renesse hat das Carbonat irrthümlich für Krystallwasserverbindungen des Octylamins gehalten.

kann leicht erhalten werden, wenn man ein Gemenge von Jodoctyl und Essigäther so lange mit niedrig procentigem Natriumamalgam versetzt, als noch Erwärmung eintritt. Das Reactionsproduct wird mit Aether ausgezogen und liefert nach dem Verdunsten des Aethers das Quecksilberdioctyl als eine wasserhelle, ölige Flüssigkeit von schwachem, den Kopf einnehmenden Geruche und dem spec. Gewicht 1,342 bei 17°. Sie ist nicht destillirbar, sondern zerfällt bei 200° in Dioctyl und metallisches Quecksilber. In Wasser ist sie unlöslich, wird jedoch leicht von Alkohol, Aether und Benzol gelöst. — Mit Jod und Alkohol geht das Quecksilberdioctyl in *Jodquecksilberoctyl* $C_8H_{17}HgJ$ über, das einen weifsen, seideglänzenden, in Alkohol löslichen Niederschlag bildet. — *Chlorquecksilberoctyl* $C_8H_{17}.Hg.Cl$ entsteht als weifser Niederschlag bei Zusatz von Quecksilberchlorid zu Quecksilberdioctyl. Es wird in alkoholischer Lösung bei mehrstündigem Erhitzen mit Silberoxyd am Rückflufskühler in *Quecksilberoctylhydroxyd* $C_8H_{17}.Hg.OH$ verwandelt. Letzteres ist unlöslich in kaltem Wasser, wenig in heifsem, sehr leicht in Alkohol löslich und krystallisirt in schönen, gelben, bei 75° schmelzenden Blättchen. Seine Lösungen reagiren stark alkalisch; es treibt Ammoniak aus seinen Salzen aus und fällt Metallsalze, wie Eisenchlorid, Kalialaun, Zinksulfat und Kupferacetat. Im letzteren Falle entsteht ein grauer Niederschlag und beim Erwärmen wird Kupfer abgeschieden, während der in einer Lösung von Kalialaun entstehende voluminöse Niederschlag in einem Ueberschusse des Fällungsmittels löslich ist. — Das Quecksilberdioctyl wird beim Erhitzen mit Zinkstaub auf 180° in das schon von Zincke erhaltene *Dioctyl* (s. o.) verwandelt, das bei 14° schmilzt und bei 277 bis 279° siedet; bei gewöhnlicher Temperatur bildet es ein leicht flüssiges, nach Calmus riechendes Liquidum, das bei 15° das spec. Gewicht 0,7438 besitzt.

H. Grosheintz (1) theilt mit, dafs Er (2) schon vor

(1) Bull. soc. chim. [2] **31**, 293; Ber. 1879, 1017 (Corresp.). — (2) JB. f. 1877, 521.

Stempnewsky (1) das Auftreten von *Bromäthylen* bei der Darstellung des *Glycols* nach der Methode von Zeller und Hüfner (2) bemerkt habe. Er erhielt in einem Falle aus 1200 g Aethylenbromid ($C_2H_4Br_2$) 175 g Bromäthylen (C_2H_3Br) vom Siedepunkt 185 bis 190°. Nach Ihm entsteht das Bromäthylen übrigens nur, wenn die Lösungen von Potasche sehr concentrirt sind. Am geeignetsten sind zur Darstellung von Glycol folgende Verhältnisse : 320 g Aethylenbromid, 250 g Kaliumcarbonat und 3,5 kg Wasser. Beim 24stündigen Kochen dieses Gemenges ist das Aethylenbromid verschwunden.

A. Belohoubek (3) hat *Propylenglycol* (4) direct aus Glycerin dargestellt, indem Er letzteres (92 Thl.) mit Natrium (23 Thl.) in Form von Amalgam behandelte und die nach dem Abgiefsen vom Quecksilber erhaltene gummiartige Masse der Destillation unterwarf. Noch einfacher konnte Derselbe das Propylenglycol durch Destillation von Glycerin und Natronhydrat (gleiche Mol.) erhalten. Nach der ersten Methode betrug die Ausbeute 10 Proc., nach der zweiten 9 Proc. vom Glycerin. Bei der Reaction — nach beiden Methoden — entweichen Gase und es geht neben Wasser und einer darin löslichen Flüssigkeit ein braunes, stark riechendes, auf Wasser schwimmendes Oel über. Das Glycol wird durch öftere Fractionirung der wässerigen Producte erhalten und bildet in reinem Zustande eine bei 187° siedende Flüssigkeit von 1,054 spec. Gewicht bei 0°. Die Dampfdichte wurde 2,68, (berechnet 2,63) auf 766 mm und 0° berechnet, gefunden.

Th. Farley (5) hat das Lösungsvermögen einiger in der Medicin und der Industrie öfters angewendeten Stoffe in *Glycerin* festgestellt. Es werden gelöst

1 Thl. Schwefel	in 2000	Thl.	Glycerin.
1 „ Jod	„ 100	„	„
1 „ Jodquecksilber	„ 340	„	„

(1) JB. f. 1878, 522. — (2) JB. f. 1874, 322; f. 1875, 265. — (3) Ber. 1879, 1872. — (4) Wurtz, vgl. auch JB. f. 1861, 654; f. 1867, 574; f. 1878, 801. — (5) Monit. scientif. [3] 9, 685.

1	Thl.	Quecksilbersublimat	in	14	Thl.	Glycerin.
1	„	Chininsulfat	„	48	„	„
1	„	Tannin	„	6	„	„
1	„	Veratrin	„	96	„	„
1	„	Atropin	„	50	„	„
1	„	salzs. Morphin	„	19	„	„
1	„	Brechweinstein	„	50	„	„
1	„	Jodkalium	„	8	„	„
1	„	Schwefelkalium	„	10	„	„

Tawildaroff (1) konnte beim Erhitzen von Acroleïn mit absolutem Alkohol und Essigsäure kein *Triäthylglycerin* (2) erhalten. — Derselbe giebt an, dafs *Glycerin* unter dem Einflusse von *Kalk* Aceton, eine bei 160° siedende Verbindung $C_6H_{12}O$ und Gase liefert, welche von Brom nicht absorbirt werden, aber beim Verbrennen Kohlensäure geben.

M. Hanriot (3) hat Seine (4) Untersuchungen über das *Glycerin* ausführlich mitgetheilt. Das bei der Einwirkung von Salzsäure auf Glycerin als Hauptproduct entstehende, bei 139° siedende Monochlorhydrin bezeichnet Er als *α-*, die isomere, bei 146° siedende Modification als *β-Monochlorhydrin*. — Das *α*-Monochlorhydrin ist eine farblose, geruchlose Flüssigkeit von süfsem Geschmack. Sie löst sich in allen Verhältnissen in Wasser und Alkohol und auch in Aether, wenn derselbe wasserfrei und glycerinfrei ist; ist letzteres nicht der Fall, so bilden sich zwei Schichten. Bei 0° besitzt es das spec. Gewicht 1,338. Das *β*-Monochlorhydrin, welches unter einem Druck von 1,8 ccm bei 146° siedet, hat das spec. Gewicht 1,328 und besitzt sonst die anderen angegebenen physikalischen Eigenschaften der isomeren Verbindung. Da das *α*-Monochlorhydrin beim Erhitzen des Epichlorhydrins mit Wasser (Reboul) entsteht, so mufs es die Constitution $CH_2Cl . CH(OH)CH_2OH$ haben, während demgemäfs der *β*-Modification die Formel $CH_2OH . CHCl . CH_2 . OH$

(1) Ber. 1879, 1487 (Corresp.). — (2) Alsberg, JB. f. 1864, 495. — (3) Ann. chim. phys. [5] **17**, 62; Ber. 1879, 284, 369, 844 (Corresp.); Compt. rend. **88**, 387; Bull. soc. chim. [2] **30**, 531; **32**, 550, 552. — (4) JB. f. 1877, 525; f. 1878, 441, 523, 525.

zukommt. Letztere wurde auch noch dadurch wahrscheinlich gemacht, dafs Hanriot das β-Monochlorhydrin aus Allylalkohol und unterchloriger Säure darstellen konnte in analoger Weise, wie L. Henry und gleichzeitig H. v. Gegerfeldt (1) Dichlorhydrin aus Chlorallyl und unterchloriger Säure erhielten. — Bei der Einwirkung von Silber, Aluminium oder Natrium auf α-Monochlorhydrin wurden keine bemerkenswerthen Resultate erhalten. Natrium (2) lieferte mit *Epichlorhydrin* in der Wärme einen gelben, in allen Lösungsmitteln unlöslichen Körper $C_6H_{10}O_2 + 2NaCl$, welchem man durch Waschen das Kochsalz nicht entziehen kann. In der Kälte entsteht jedoch eine in Wasser lösliche Masse; beim Eindampfen der Lösung scheidet sich zuerst Kochsalz ab, dann erhält man eine süfs schmeckende Substanz von der Formel $C_6H_{10}O_2$, welche Hanriot für das Anhydrid eines vieratomigen Alkohols hält. — Das *Glycid* (3), das erste Anhydrid des Glycerins, konnte nicht durch Einwirkung von wasserentziehenden Mitteln auf Glycerin erhalten werden, aber durch Abspaltung von Salzsäure aus Monochlorhydrin. Die verschiedenen alkalischen Basen liefern auf diese Weise Glycid, doch wurden die besten Resultate mit Barythydrat erhalten. Das Monochlorhydrin wird in Aether gelöst und langsam mit gepulvertem Barythydrat versetzt, wobei eine heftige Reaction stattfindet. Die Masse wird dann mit absolutem Aether ausgezogen; beim Abdestilliren desselben bleibt das Glycid zurück. Dasselbe ist eine farblose, bewegliche, geruchlose Flüssigkeit, welche bei 157 bis 160° siedet, wobei ein Theil sich polymerisirt; es ist löslich in Wasser, Alkohol und Aether, unlöslich in Benzol. Sein spec. Gewicht ist 1,165 bei 0°. Mit Wasser verbindet es sich und liefert Glycerin. Durch eine geringe Menge Glycerin erleidet es Polymerisation. Es verbindet sich mit Säuren zu Aethern des Glycerins. Mit verdünnter Salpetersäure (1 : 10) entsteht auf diese Weise *Mononitroglycerin*, welches durch Neutralisation des Gemenges mit kohlensaurem

(1) JB. f. 1870, 464 u. 465. — (2) JB. f. 1870, 474; f. 1877, 525. — (3) JB. f. 1875, 270.

Kali und Ausschütteln mit Aether gewonnen wird. Es bildet eine gelbe dicke Flüssigkeit, welche sehr leicht in Wasser und Alkohol, sehr schwer in Aether löslich ist. Sie ist nicht destillirbar, sondern erleidet unter Feuererscheinung Zersetzung; durch Stofs scheint sie nicht zu explodiren.

E. Grimaux und P. Adam (1) haben von Neuem (2) die Einwirkung von Brom auf *Dichlorhydrin* studirt und kommen zu dem Resultate, dafs hierbei hauptsächlich *Dibromdichlorketon* $CBr_2Cl-CO-CH_2Cl$ entsteht. Die beste Ausbeute davon wurde nach folgender Vorschrift erhalten. Man erhitzt gleiche Moleküle Brom und Dichlorhydrin auf dem Wasserbade und unterwirft nach etwa 24 stündiger Einwirkung das Product der fractionirten Destillation im Vacuum, versetzt die verschiedenen Fractionen mit Eiswasser und läfst mehrere Stunden in Eis stehen. Die ersten, zwischen 60 und 100° übergegangenen Antheile scheiden keine Krystalle aus und bestehen aus unverändertem Dichlorhydrin (Siedep. 170 bis 180° unter gewöhnlichem Luftdruck) die zwischen 100 und 140° liefern Krystalle, das zwischen 140 und 160° übergegangene Destillat erstarrt vollkommen zu einer krystallinischen Masse. Die Krystalle werden durch Filtration, Abpressen und Krystallisiren aus Alkohol gereinigt. An trockener Luft verlieren sie Krystallwasser und gehen in eine farblose, ölartige Flüssigkeit von stechendem Geruche über, welche bei einem Druck von 2 ccm bei 140 bis 141° destillirt und die Zusammensetzung $C_3H_2Br_2Cl_2O$ besitzt. An feuchter Luft geht dieser Körper in das bei 55 bis 56° schmelzende und bei 150° siedende (bei 2 ccm Druck) luftbeständige *Hydrat* $C_3H_2Br_2Cl_2O + 4 H_2O$ über, das aus Alkohol beim langsamen Verdunsten in grofsen durchsichtigen Krystallen anschiefst. — In den alkoholischen Mutterlaugen ist übrigens noch ein anderer in Nadeln krystallisirender Körper enthalten.

M. Hanriot (3) hat, um zu entscheiden, ob dem *Epi-*

(1) Bull. soc. chim. [2] 32, 18; Ber. 1879, 2148. — (2) Vgl. Carius, Wolff, Claus, JB. f. 1869, 379; f. 1870, 482. — (3) Bull. soc. chim. [2 32, 559.

chlorhydrin die von Reboul (1) ertheilte Constitutionsformel

$$\begin{matrix} CH_2Cl\text{-}CH \\ | \\ CH_2 \end{matrix} \!\!>\! O$$

oder die von Berthelot (2) gegebene $=C=[(CH_2Cl)(CH_2OH)]$ zukommt, *Dreifach-Chlorphosphor* auf dasselbe einwirken lassen. Die beiden Substanzen (92 g Epichlorhydrin und 130 g PCl_3) reagiren sehr heftig unter starker Erwärmung auf einander; es entstand jedoch nicht Isoallylendichlorid, welches nach der Formel von Berthelot zu erwarten wäre, sondern eine Verbindung zwischen Epichlorhydrin und Dreifach-Chlorphosphor: $C_3H_5ClO . PCl_3$, welche durch Wasser in ihre Componenten zerlegbar ist. Sie siedet (bei 10 ccm Druck) gegen 130 bis 140°; aufserdem ging noch gegen 220° eine Substanz über, welche keine constante Zusammensetzung zeigte.

M. Breslauer (3) bestätigt die Angabe von L. Darmstädter (4), dafs aus einer alkoholischen Lösung von Eisenchlorid durch *Epichlorhydrin* Eisenoxydhydrat gefällt wird. Dasselbe geschieht nach Ihm in einer wässerigen Lösung. In gleicher Weise wird aus Aluminiumchlorid Thonerde gefällt. Fügt man zu einer wässerigen oder alkoholischen Lösung von Kupferchlorid Epichlorhydrin und erwärmt, so wird sehr bald Kupferoxychlorid gefällt. — Breslauer hat ferner Kaliumacetat auf Epichlorhydrin einwirken lassen und dabei die Angaben von H. v. Gegerfeldt (5), dafs hierbei *Epichlorhydrinacetat* und *Glycerintriacetin* entsteht, theilweise bestätigt gefunden. Diese Reaction tritt nach Ihm im Wasserbade nicht ein, hingegen bewirkt ein plötzliches starkes und zu andauerndes Erhitzen (im zugeschmolzenen Rohre auf 150°) die Bildung von höheren Condensationsproducten und von Acroleïn. Ferner mufs jede Feuchtigkeit völlig ausgeschlossen sein. Die beste Ausbeute ergab sich beim Erhitzen von gepulvertem und völlig trockenem Kaliumacetat mit der äquivalenten Menge Epichlorhydrin in einem Kolben mit aufsteigendem Kühler im Oelbade. Die Temperatur

(1) Vgl. JB. f. 1860, 456. — (2) JB. f. 1856, 627. — (3) J. pr. Chem. [2] 20, 188; Ber. 1879, 2021. — (4) JB. f. 1868, 454. — (5) JB. f. 1875, 27[illegible].

mufs anfangs längere Zeit auf 110 bis 115° eingehalten und dann erst allmählich mit dem Vorschreiten der Umsetzung auf 150° gesteigert werden. Die Reaction zeigt sich bald in der Bildung von Chlornatrium und wird nach etwa 20 Stunden beendet; längeres und höheres Erhitzen führt zu hoch siedenden Condensationsproducten. Das breiige Product wird mit absolutem Aether ausgezogen und der Rückstand nach dem Abdestilliren des Aethers fractionirt. Hierbei geht zuerst der bei 164 bis 168° siedende *Essigsäureepichlorhydrinester* über, später folgt ein bei 258 bis 261° siedendes Oel, von dem um so gröfsere Mengen entstehen, je höher und länger erhitzt wurde. Der schon von H. v. Gegerfeldt erhaltene *Essigsäureepichlorhydrinester* bildet eine bewegliche Flüssigkeit von angenehm ätherischem Geruch; er ist in Wasser unlöslich, mit Alkohol und Aether mischbar; sein spec. Gewicht ist bei 20° = 1,129. Aus ammoniakalischer Silberlösung scheidet er metallisches Silber aus. Das bei 258 bis 261° siedende Oel (v. Gegerfeldt beobachtete 268°) ist nach Breslauer kein Glycerintriacetin, sondern ein *Polymeres* des *Epichlorhydrinessigsäureesters*. Sein spec. Gewicht wurde bei 20° = 1,204 gefunden (Triacetin des Glycerins hat das spec. Gewicht 1,174); durch Verseifen ging es in *Diglycid* $(C_3H_5O . OH)_2$ über. Beim Verseifen des Epichlorhydrinessigsäureesters mit Natron erhielt v. Gegerfeldt *Glycid* (Epihydrinalkohol $C_3H_5O . OH$) (1). Breslauer hat dieses bestätigt, aber zugleich gefunden, dafs Aetzkali Glycerin liefert.

V. v. Richter (2) hat durch Einwirkung von Salpetersäure auf *Epichlorhydrin* in der Wärme *Monochlormilchsäure* erhalten. Zur Darstellung werden je 5 g Epichlorhydrin in 3 bis 4 Thl. Salpetersäure von 1,38 spec. Gewicht gelöst und auf dem Wasserbade so lange erwärmt, bis der Geruch nach Chlorpikrin auftritt. Das Product wird dann in Wasser gegossen und wiederholt mit Aether ausgeschüttelt. Nach dem Abdestilliren des Aethers resultirt eine dicke Flüssigkeit, die noch etwas Chlornitrohydrin enthält und daher in Wasser sich nur theil-

(1) JB. f. 1875, 270. — (2) J. pr. Chem. [2] **20**, 193; Ber. 1879, 2021 (Corresp.).

weise löst. Die wässerige Lösung, abermals mit Aether ausgeschüttelt giebt einen dicken Syrup, der über Schwefelsäure bald krystallinisch erstarrt. Die Säure, durch Ueberführen in das Kalksalz von etwas Oxalsäure befreit, krystallisirt beim langsamen Verdunsten der wässerigen Lösung in schön ausgebildeten großen flachen Prismen, die bei 77 bis 78° schmelzen und leicht in Wasser, Alkohol und Aether löslich sind. Das *Kalksalz* ist in Wasser und Alkohol löslich, aber nicht krystallisirbar, beim Eindampfen seiner Lösung erleidet es theilweise Zersetzung.

Nach J. v. Hörmann (1) verbindet sich *Epichlorhydrin* bei 120- bis 150stündigem Erhitzen auf 40 bis 70° mit absoluter Blausäure und geht in das Nitril einer *Chlorhydroxybuttersäure* $CH_2Cl\text{-}CHOH\text{-}CH_2CN$ oder $CH_2Cl\text{-}CH(CN)\text{-}CH_2OH$ über, welches eine leicht bewegliche, in Wasser, Alkohol und Aether lösliche, nicht destillirbare Flüssigkeit bildet. Beim Erhitzen mit verdünnten Mineralsäuren liefert es die entsprechende Carbonsäure, die einen in Wasser leicht löslichen, dicklichen Syrup darstellt. Ihre Salze sind in Wasser leicht löslich und ebenfalls nicht krystallisirbar.

N. Sokoloff (2) empfiehlt folgende Darstellungsmethode des *Nitromannits*, welche es gestattet, größere Quantitäten Mannit (400 g) auf einmal zu verarbeiten, und welche eine fast theoretische Ausbeute liefert. 1 Thl. Mannit wird im Mörser fein zerrieben und nach und nach mit 5 Thl. abgekühlter Salpetersäure von 1,5 spec. Gewicht versetzt. Dann ist die erhaltene Lösung in ein gut mit Schnee abgekühltes Gefäß zu gießen, und sind zu derselben unter Umrühren 10 Thl. gewöhnlicher concentrirter Schwefelsäure hinzuzufügen. Kühlt man das Gefäß während der Operation nicht sorgfältig genug ab, so wird ein Theil des Products unter Entweichen von Stickoxyd oxydirt. Sogleich nach dem Hinzufügen der Schwefelsäure beginnt eine weiße käsige Masse sich abzuscheiden, bis endlich die Lösung erstarrt. Der erhaltene Brei wird durch Asbest filtrirt, abgesaugt und so lange im Mörser mit Wasser verrieben,

(1) Ber. 1879, 23. — (2) Ber. 1879, 688, 698 (Corresp.).

als letzteres nur noch schwach sauer reagirt. Schliefslich wird es durch Waschen mit heifser Sodalösung von den letzten Spuren Säure befreit. Das trockene Präparat erleidet nach einiger Zeit Zersetzung und beginnt sauer zu reagiren. Durch wiederholtes Umkrystallisiren aus Alkohol wird der Nitromannit vollkommen rein in langen weifsen Nadeln erhalten, die bei 112 bis 113° schmelzen und höher erhitzt Zersetzung erleiden. Das spec. Gewicht der krystallisirten Verbindung bei 0° wurde = 1,604, der geschmolzenen bei derselben Temperatur = 1,446, 1,503 und 1,537 gefunden (die Verschiedenheit hängt nach Demselben von den Abkühlungsbedingungen der geschmolzenen Verbindung ab). In reinem Zustande läfst sich der Nitromannit unverändert aufbewahren. Beim Zusammentreffen mit einem glühenden Drahte oder mit einer Gasflamme findet nur ein Schmelzen, aber keine Verbrennung statt. Wird die Verbindung auf glühende Kohlen geworfen, so erfolgt, nachdem die Masse geschmolzen, eine Verpuffung. Der Nitromannit läfst sich gut pressen und in einem Porcellanmörser ohne Gefahr zerreiben. In geprefstem Zustande läfst er sich schneiden und sägen. Von einem Hammerschlage getroffen explodirt die Verbindung viel stärker als Knallquecksilber. Die Explosion des in Kapseln eingeschlossenen Nitromannits erfolgt auch unter dem Einflusse gewisser explodirbarer Stoffe, wie 0,2 g Knallquecksilber oder Diazobenzolnitrat, oder, wenn man mehr als 1 g Kaliumpikrat oder chlorsaures Kalium verpufft. 2 g Nitromannit wiederum können eine vollständige Explosion des feuchten, 25 Proc. Wasser enthaltenden Pyroxylins hervorrufen. Geprefster Nitromannit detonirt in Metallkapseln unter dem Einflusse der Explosion des Knallquecksilbers u. s. w. nur dann, wenn eine gewisse Quantität pulverförmigen Mannits zugegen ist. Frei liegender Nitromannit detonirt nur unter dem Einflusse des explodirenden Diazobenzolnitrats. Aus diesen Beobachtungen schliefst Derselbe, dafs die Explosion des Nitromannits durch einen bestimmten Ton hervorgerufen wird.

Aromatische Alkohole.

J. Hessert (1) erhielt den *Phtalalkohol* durch Reduction von Phtalylchlorid in essigsaurer Lösung mit einem Ueberschufs von Natriumamalgam. Nach beendigter Reaction wird mit Wasser verdünnt, die Flüssigkeit von den ausgeschiedenen harzigen Massen abfiltrirt und mit Aether ausgeschüttelt. Die nach dem Abdestilliren des Aethers bleibende Flüssigkeit wird auf dem Wasserbade erhitzt bis die Essigsäure abgedampft ist, mit Wasser ausgekocht, von unlöslichen Harzen filtrirt und das Filtrat mit Aether extrahirt. Nach dem Verjagen des Lösungsmittels bleibt der Phtalalkohol als eine schwach gelblich gefärbte dicke Flüssigkeit zurück, welche bei anhaltender Winterkälte zu einer körnigen Krystallmasse erstarrt. Durch Abpressen von öligen Beimengungen befreit schmilzt er bei 56 bis 62°. Er ist ziemlich in Wasser, sehr leicht in Alkohol und Aether löslich. Von concentrirter Schwefelsäure wird er unter vorübergehender Rothfärbung schon in der Kälte rasch verharzt. Salpetersäure verwandelt ihn in Phtalid (2), von übermangansaurem Kalium wird er zu Phtalsäure oxydirt. Bei der Reduction mit concentrirter Jodwasserstoffsäure und rothem Phosphor durch Erhitzen auf 180° wird er in *o-Xylol* (Siedepunkt 136 bis 140°) verwandelt. Acetylchlorid erzeugt den bei 37° schmelzenden und destillirbaren *Acetyläther des Phtalalkohols* $C_6H_4=(CH_2O.C_2H_3O)_2$. — Analog verhält sich Benzoylchlorid. Trockene Salzsäure wird von Phtalalkohol unter Roth-, sodann Braunfärbung absorbirt und liefert das nicht destillirbare *Chlorid* $C_6H_4.(CH_2Cl).(CH_2Cl)$.

P. Friedländer (3) theilt über die Krystallform des *Fluorenalkohols* (4) Folgendes mit. Krystallform hexagonal holoëdrisch. a : c = 1 : 0,631. Sehr dünne hexagonale Täfelchen nach (0001) 0P, am Rande begrenzt von $(10\bar{1}0)$ ∞P und $(10\bar{1}1)$ P; $(10\bar{1}1)$: $(10\bar{1}0)$ = 53°55′. Doppelbrechung positiv,

(1) Ber. 1879, 646. — (2) JB. f. 1878, 624. — (3) Zeitschr. Kryst. 3, 178. — (4) JB. f. 1875, 415.

aufserordentlich stark. Blättchen von 0,01 mm Dicke zeigen Ringe, wie eine 3/4 bis 1 mm dicke Quarzplatte.

Th. Zincke (1) hat Seine (2) Untersuchungen über die Körper der *Hydrobenzoïnreihe* fortgesetzt und ausführlich mitgetheilt. — *Hydrobenzoïn* und *Isohydrobenzoïn* verhalten sich bei gemäfsigter Oxydation vollkommen gleich und liefern die gleichen Mengen Bittermandelöl; bei starker Oxydation gehen beide Körper in Benzoësäure über. Auch gegen Salpetersäure von 1,4 spec. Gewicht verhalten sich beide Substanzen gleich und werden dadurch zunächst in Benzoïn, dann in Benzil verwandelt. Ebenso liefert Phosphorpentabromid das gleiche bei 237° schmelzende Hydrobromid und aus diesem mit benzoësaurem Silber dasselbe Hydrobenzoat, mit essigsaurem Silber dasselbe Acetat.

A. Breuer (3) hat Seine in Gemeinschaft mit Th. Zincke (4) ausgeführten Versuche über die aus *Hydro-* und *Isohydrobenzoïn* durch verdünnte Schwefelsäure entstehenden Körper jetzt ausführlich mitgetheilt. Zur Darstellung des *Benzoïns, Hydro-* und *Isohydrobenzoïns* wurden zunächst folgende Methoden angegeben. I. *Benzoïn.* 200 g reines blausäurefreies Bittermandelöl aus Mandeln oder Pfirsichkernen werden mit einer Lösung von 20 g reinem Cyankalium (geschmolzenes von 94 bis 95 Proc.) in 800 g 50procentigem Alkohol kurze Zeit am aufsteigenden Kühler erhitzt und läfst man die Flüssigkeit dann erkalten, wobei sie zu einem Brei von Benzoïn erstarrt; man saugt ab und erhitzt das Filtrat nochmals mit etwas Cyankalium, wodurch eine neue Quantität Benzoïn gebildet wird, filtrirt und erhitzt zum dritten Male mit etwas Cyankalium. Man erhält auf diese Weise zu 90 bis 95 Proc. des angewandten Oels an Benzoïn. Die von Zinin (alkoholische Kalilösung) und Erdmann (Barytwasser) empfohlenen Methoden sind unbrauchbar. II. Die Darstellung des *Hydrobenzoïns* gelingt am leichtesten, wenn 10 g Benzoïn mit der 10- bis 12fachen Menge 40- bis 50procentigen

(1) Ann. Chem. **198**, 115. — (2) JB. f. 1874, 515; f. 1875, 415; f. 1876, 430; f. 1877, 541; f. 1878, 534. — (3) Ann. Chem. **198**, 141. — (4) JB. f. 1876, 430; f. 1877, 542.

Alkohols übergossen, gelinde erwärmt und so lange mit 4procentigem Natriumamalgam in kleinen Stücken versetzt werden, bis sich alles Benzoïn gelöst hat. Es empfiehlt sich dabei, die alkalische Flüssigkeit von Zeit zu Zeit mit verdünnter Schwefelsäure zu neutralisiren. Sodann wird vom Quecksilber abgegossen, mit Salzsäure oder Schwefelsäure das Natron theilweise gesättigt, ein Theil des Alkohols verdampft und mit Wasser versetzt. Der gröfste Theil des Hydrobenzoïns fällt jetzt heraus, den Rest gewinnt man durch Eindampfen der Flüssigkeit, welche aufserdem noch die entstandene Benzoësäure enthält. Zur Reinigung wird das rohe Hydrobenzoïn mit Alkohol übergossen und einige Zeit damit digerirt. Hierbei geht das Hydrobenzoïn in Lösung, während ein schwer löslicher Körper ungelöst bleibt. Der letztere krystallisirt in feinen Nadeln, welche bei 233° schmelzen; er ist vielleicht identisch mit dem von Goldenberg (1) erhaltenen Körper $C_{28}H_{26}O_{4}$. Aus der alkoholischen Lösung kann man das Hydrobenzoïn leicht durch Wasserzusatz abscheiden und durch Umkrystalliren aus heifsem verdünntem Weingeist reinigen. Aus den letzten Mutterlaugen kann man Isohydrobenzoïn und Bittermandelöl erhalten. III. Das *Isohydrobenzoïn* wird aus dem Stilbenbromid durch Einwirkung von essigs. Kali und nachheriges Verseifen des Essigäthers dargestellt. Das Stilbenbromid stellt man zu diesem Zwecke in ätherischer Lösung dar; Lösungen in Chloroform oder in Schwefelkohlenstoff eignen sich weniger gut. Das Bromiren mufs unter guter Abkühlung vorgenommen werden; das Silben wird in Aether gelöst, das Gefäfs mit kaltem Wasser oder Eis umgeben und nun langsam die berechnete Menge von Brom einfliefsen lassen; das schwer lösliche Bromid scheidet sich sehr bald aus, man filtrirt, wäscht mit kaltem Aether aus und läfst trocknen. Das noch im Aether gelöste Bromid kann leicht durch Abdestilliren und Auswaschen des Rückstandes erhalten werden. Das Stilbenbromid wird mit der dreifachen Menge Eisessig übergossen, frisch geschmolzenes essigs. Kali im Ueber-

(1) JB. f. 1874, 514.

schufs (das $1^1/_2$ fache der berechneten Menge) zugesetzt und nun im Oelbade 10 bis 12 Stunden am umgekehrten Kühler zum Sieden erhitzt; nach dem Erkalten wird filtrirt, mit etwas Eisessig ausgewaschen und das Filtrat durch Destillation von dem gröfsten Theil des Eisessigs befreit. Der Rückstand wird mit Alkali gesättigt, mit Aether extrahirt und der nach dem Abdestilliren des Aethers bleibende Rückstand durch Kochen mit alkoholischem Kali verseift. Sodann wird die Flüssigkeit mit Salzsäure schwach angesäuert, vom abgeschiedenen Chlorkalium abfiltrirt, der Alkohol verdunstet und der Rückstand so lange wiederholt mit Wasser ausgekocht, als dasselbe etwas löst. Die ersten Krystallisationen sind in der Regel rein, die letzten werden durch Umkrystallisiren aus Wasser mit Hülfe von Thierkohle gereinigt. Es entsteht hierbei auch etwas Hydrobenzoïn. — Die Ausbeute an Hydrobenzoïn beträgt 35 bis 40 Proc. vom Benzoïn, die an Isohydrobenzoïn 32 bis 33 Proc. von dem Stilbenbromid. — Das *Hydrobenzoïnanhydrid* (Schmelzpunkt 131 bis 132°) besitzt nach den Messungen von Bodewig folgende krystallographische Constanten (1) : Krystallsystem monosymmetrisch; a : b : c = 0,49581 : 1 : 1,48168. $\beta = 82°37'$; c = 0 P = (001); q = P∞ = (011) n = 2 P∞ = (021); r = P∞ = (101), l = + P∞ ($\bar{1}$01); $x = +\frac{1}{m}P$; die Krystalle spalten vollkommen nach 0 P = 001. Die Ebene der optischen Axe ist parallel der Symmetrieebene. — Das *Isohydrobenzoïnanhydrid* (Schmelzpunkt 101 bis 102,5°) ist ebenfalls von Bodewig gemessen worden (2) : Krystallsystem monosymmetrisch; a : b : c = 0,5254 : 1 : 1,4187, β = 81,8; p = ∞P (110); r = — $^1/_2$P∞ = (102); q = $^1/_2$P∞ = (012), l = + $^1/_2$P∞ = ($\bar{1}$02); b = ∞P∞ = (010). Die Krystalle spalten gut nach ∞P∞ = (010). Die Ebene der optischen Axe ist senkrecht zur Symmetrieebene; mit dem Isohydrobenzoïn steht es in naher krystallographischer Beziehung. — In höherer Temperatur zerfallen beide Anhydride in Bittermandelöl und Stilben ($2 C_{14}H_{12}O$

(1) Zeitschr. Kryst. 5, 387. — (2) Zeitschr. Kryst. 5, 387 und 417.

$= 2 C_7H_6O + C_{14}H_{12}$). — Isohydroanhydrid (1) liefert mit Phosphorpentachlorid ein bei 152 bis 154° schmelzendes Chlorid (vielleicht $C_{28}H_{23}OCl$). — Mit 20procentiger Schwefelsäure können die Anhydride stundenlang ohne Veränderung gekocht werden; erst beim Erhitzen auf 200 bis 210° im geschlossenen Rohr tritt Zersetzung ein und es entstehen dickflüssige Oele, die mit den Wasserdämpfen destillirbar sind und sich wie Diphenylaldehyd verhalten. Durch Kochen mit concentrirter Salzsäure werden die Anhydride leichter verändert wie durch Schwefelsäure und gehen in *Hydrobenzoïnchlorid* und Diphenylaldehyd über. Mit Benzoylchlorid entsteht aus den Anhydriden das bei 192° schmelzende Hydrobenzoïnchlorid. An die obigen Untersuchungen knüpft Th. Zincke (2) einige theoretische Betrachtungen über die Isomerie zwischen Hydro- und Isohydrobenzoïn. Indem im Uebrigen auf diese Betrachtungen verwiesen wird, soll nur hervorgehoben werden, dafs Zincke als Resultat Seiner bisherigen Beobachtungen für das Hydrobenzoïn sowohl als auch für das Isohydrobenzoïn die Formel C_6H_5-CH(OH)-CH(OH)C_6H_5 und für die beiden Anhydride die Formel

$$\begin{array}{l} C_6H_5\text{-}CH\text{-}O\text{-}CH\text{-}C_6H_5 \\ \quad\;\;\, | \qquad\quad\;\; | \\ C_6H_5\text{-}CH\text{-}O\text{-}CH\text{-}C_6H_5 \end{array}$$

aufstellt.

Phenole.

R. Meldola (3) theilt vorläufig mit, dafs *Nitrosodimethylanilin* in essigs. Lösung mit *Resorcin*, *α*- und *β-Naphtol* basische Verbindungen erzeugt.

L. Barth und J. Schreder (4) haben die Einwirkung *schmelzenden Aetznatrons* (6 Thl.) auf *Phenol* (1 Thl.) studirt und dabei Resultate erhalten, die wesentlich von den früheren (5)

(1) Ann. Chem. 198, 272. — (2) Ann. Chem. 198, 191. — (3) Ber. 1879, 2065. — (4) Ber. 1879, 417; Wien. Acad. Ber. (2. Abth.) 79, 287. — (5) JB. f. 1870, 559; f. 1878, 588.

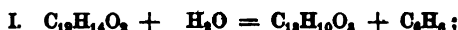
mit Aetzkali gewonnenen abweichen. Anfangs wird das Phenol durch das geschmolzene Natronhydrat (käufliches) kaum angegriffen, nach und nach beginnt ein gelindes Schäumen von sich entwickelndem Wasserstoff, welches bald stärker wird und unter Braunfärbung die Schmelze in eine feinblasige homogene Masse verwandelt. Nach dem Abkühlen trägt man die Schmelze in verdünnte Schwefelsäure ein, wobei sich massenhaft Kohlensäure entwickelt und eine krümelige Masse ausscheidet, welche durch Filtration getrennt wird. Diese macht etwa 20 Proc. des angewandten Phenols aus; beim Erhitzen mit Zinkstaub liefert sie etwas Diphenyl. Das Filtrat giebt beim Ausschütteln mit Aether nach dem Entfernen des letzteren eine syrupöse, bald zu Krystallen erstarrende Base, die 20 Proc. des angewandten Phenols ausmacht. Sie besteht der Hauptsache nach aus *Phloroglucin* (s. u.), enthält aber aufserdem noch *Brenzcatechin* und *Resorcin* und hochsiedende Oele, welche, wie es scheint, *Diphenole* enthalten, da sie mit Zinkstaub Diphenyl liefern.

Nach V. Merz und W. Weith(1) wird das *Phenol* direct in *Phenyläther* (2) verwandelt, wenn man dasselbe mit überschüssigem Chlorzink auf 350 bis 400° erhitzt.

O. Döbner (3) erhielt bei der Einwirkung von *Benzotrichlorid* (1 Mol.) auf *Phenol* (2 Mol.) einen rothen harzartigen Farbstoff, der wenig in Wasser, leicht in Alkohol, Aether und Eisessig, schwieriger in Benzol löslich ist. Von Alkalien wird er mit violettrother Farbe gelöst, welche beim Stehen an der Luft allmählich verschwindet. Säuren fällen ihn aus der alkalischen Lösung in hellrothen Flocken wieder aus. Die violettrothe Farbe der alkalischen Lösung haftet nicht auf der Faser, die Lösung des freien Farbstoffs färbt goldgelb. Der Körper schmilzt bei einer wenig über 100° liegenden Temperatur und zersetzt sich bei stärkerem Erhitzen. Mit Zink und Salzsäure wird er vollkommen entfärbt und geht in ein *Leukoproduct* $C_{19}H_{16}O_2$ über, welches in glänzenden, schwach gelb gefärbten,

(1) Ber. 1879, 1925 (Corresp.). — (2) W. Hofmeister, JB. f. 1870, 549. — (3) Ber. 1879, 1462.

bei 161° schmelzenden Nadeln krystallisirt, die schwer in Wasser, leicht in Alkohol, Aether und Eisessig löslich sind. Von Alkalien wird es ohne Färbung gelöst und durch Säuren wieder unverändert abgeschieden. Beim Erhitzen an der Luft über seinen Schmelzpunkt geht der Leukokörper, der wohl nichts anderes als *Dioxytriphenylmethan* ist, in den oben erwähnten Farbstoff, aus dem er entstanden ist, über. Oxydationsmittel, wie Kaliumdichromat in essigs. Lösung, bewirken ebenfalls, aber sehr unvollständig, den Uebergang in den Farbstoff. Mit Ferricyankalium entsteht ein amorpher dunkelrother Niederschlag, der in Alkalien völlig unlöslich und wahrscheinlich ein cedriretartiges (1) Oxydationsproduct ist. — Beim Erwärmen des Farbstoffs mit Essigsäureanhydrid entsteht ein farbloses, bei 119° schmelzendes *Acetylderivat*, $C_{23}H_{20}O_5$, welches unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol, Aether, Eisessig und Benzol ist und aus verdünntem Alkohol in grofsen rhomboëdrischen farblosen Krystallen erhalten wird. — Beim Schmelzen mit Aetzkali zerfällt der Farbstoff entweder in *Dioxybenzophenon* und Benzol, oder in *p-Oxybenzoësäure*, Phenol und Benzol :



$$\text{I.}\quad C_{19}H_{14}O_2 + H_2O = C_{13}H_{10}O_3 + C_6H_6;$$



$$\text{II.}\quad C_{19}H_{14}O_2 + 2H_2O = C_7H_6O_3 + C_6H_6O + C_6H_6.$$

Hieraus folgt, dafs dem Farbstoff die Constitution $C_6H_5\text{-}C{\equiv}[C_6H_4(\text{-}OH)C_6H_4\text{-}O\text{-}]$ und dem Leukoproduct die Formel $C_6H_5CH(C_6H_4OH)_2$ zukommt.

R. Benedikt (2) zeigte, dafs der Körper, welcher bei der Einwirkung von überschüssigem Brom auf *Phenol* in verdünnter wässeriger Lösung entsteht, nicht *Tribromphenol*, sondern *Tribromphenolbrom* $C_6H_2Br_3 . OBr$ ist. Zur Darstellung desselben werden 10 g Carbolsäure (oder noch besser Salicylsäure) in 6 bis 10 l Wasser gelöst und nach und nach mit Bromwasser versetzt, bis die Flüssigkeit deutlich braun gefärbt ist, dann so lange geschüttelt, bis sich alles Ausgeschiedene in Form eines schweren gelben flockigen Niederschlags abgesetzt hat. Die

(1) JB. f. 1878, 568. — (2) Ann. Chem. 199, 127; Ber. 1879, 1005; Wien. Acad. Ber. (2. Abth.) 79, Maiheft.

klare Flüssigkeit wird abgegossen, der Niederschlag filtrirt und auf porösen Platten getrocknet. Die Ausbeute ist nahezu die theoretische. Das Reactionsproduct wird aus siedendem Chloroform oder Schwefelkohlenstoff umkrystallisirt und bildet daraus bei langsamer Abkühlung stark glänzende citronengelbe Blättchen von länglich sechseckiger Form, welche nach mehrmaligem Umkrystallisiren constant bei 118° schmelzen. Sehr geringe Verunreinigungen erniedrigen den Schmelzpunkt bedeutend. Das Tribromphenolbrom ist unlöslich in Wasser, Aether und Alkalien und wird beim Kochen mit letzteren nicht verändert, eben so wenig auch durch Ammoniak. Kochende Salpetersäure liefert Brompikrin und Pikrinsäure. Von kaltem Alkohol wird es nicht gelöst, beim Kochen spaltet sich Brom ab und es wird Tribromphenol gebildet. Mit Zinn und Salzsäure entsteht ebenfalls Tribromphenol. Mit Anilin wird schon in der Kälte Tribromanilin und Tribromphenol erzeugt, mit Phenol entsteht Tribromphenol. Wird das Tribromphenolbrom unter concentrirter Schwefelsäure bis zum Schmelzen erhitzt, so entweicht kein Brom. Die von der Schwefelsäure abgegossene Masse liefert nach dem Auflösen in Alkohol, Ausfällen mit siedendem Wasser und Umkrystallisiren aus Eisessig verfilzte, bei 118° schmelzende Nadeln, die die Zusammensetzung $C_6H_2Br_4O$ besitzen. Dieser Körper unterscheidet sich aber von dem isomeren Tribromphenolbrom wesentlich dadurch, dafs er in Alkalien löslich ist und mufs daher als *Tetrabromphenol* $C_6HBr_4.OH$ betrachtet werden. — Beim Erhitzen über seinen Schmelzpunkt giebt das Tribromphenolbrom 1 At. Brom ab und wird in eine durchsichtige, gelbliche, blasenfreie Schmelze verwandelt, die zum gröfsten Theil wohl aus dem *Hexabromphenochinon* $C_6H_2Br_3O\text{-}O.C_6Br_3H_2$ besteht. Der Körper ist unlöslich in Wasser und Alkohol, löslich in Aether, Chloroform und Benzol, konnte jedoch nicht krystallisirt erhalten werden. Von Laugen und Säuren wird er nicht aufgenommen. Salpetersäure führt ihn in eine gelbrothe, indifferente Nitroverbindung über. — Auch *Salicylsäure* und *p-Oxybenzoësäure* gehen in wässeriger Lösung mit Bromwasser in Tribromphenolbrom über, *m-Oxy-*

benzoësäure liefert unter denselben Bedingungen weder Tribromphenolbrom, noch Tribromphenol.

C. Bodewig (1) hat die krystallographischen Constanten des *Nitrochlorphenols* $C_6H_3 . OH_{[1]}NO_{2[2]}Cl_{[4]}$ (2) bestimmt. Krystallsystem monosymmetrisch. a : b : c = 2,8551 : 1 : 1,5370; β = 67°14′. Formen : c = 0P (001), d = —P∞ (101), e = +P∞ ($\bar{1}$01); m = ∞P (110), a = ∞P∞ (100). Die Krystalle sind gelb gefärbt und lang prismatisch; sie sind ohne nachweisbare Spaltbarkeit. Die Ebene der optischen Axen ist ∞P∞ (010).

Derselbe (3) hat für die krystallographischen Constanten des *Dinitrochlorphenols* $C_6H_2 . OH_{[1]}NO_{2[2]}NO_{2[6]}Cl_{[4]}$ nach den Angaben von Hessenberg eine andere Aufstellung empfohlen, um die Beziehungen des Körpers zu dem *o-Nitro-p-chlorphenol* (s. o.) besser erkennen zu lassen. Krystallsystem monosymmetrisch. a : b : c = 2,45337 : 1 : 1,71702; β = 67°10′. Formen : c = 0P (001), a = ∞P∞ (100), q = P∞ (011), o = +P2 ($\bar{2}$12), r = +2P∞ ($\bar{2}$01). Die Krystalle sind hell, fast schwefelgelb gefärbt, aus Weingeist und Aether in schönen, nach q prismatischen Krystallen zu erhalten; häufig Zwillinge nach c (001). Spaltbarkeit nach c (001).

R. Piria (4) stellte schon im Jahre 1843 aus *Anilotinsäure* (*Nitrosalicylsäure*, Schmelzpunkt 125°) und Jod und nachherige Behandlung mit Kalilauge zwei isomere *Dijodnitrophenole* dar, die hier beschrieben sein mögen, weil die Arbeit (5) von Piria in die sonst zugängliche Literatur nicht übergegangen ist. Versetzt man eine fast kochende Lösung von Anilotinsäure allmählich mit Jod bis zum Eintritt einer bleibenden braunen Färbung und dann noch mit etwas Kalilauge zur Entfärbung, so entsteht unter anfangs heftiger Reaction ein orangefarbener krystallini-

(1) Zeitschr. Kryst. **3**, 395. — (2) JB. f. 1874, 378. — (3) Zeitschr. Kryst. **3**, 396. — (4) Ann. Chem. **198**, 268 (nach einer Mittheilung von H. Schiff). — (5) Vorl. Notiz, Compt. rend. **17**, 187 (1843); ausführlich Annali delle università toscane 1845 als *Jodpikrinsäuren* beschrieben.

scher Niederschlag des Kaliumsalzes des Dijodnitrophenols. Das Kaliumsalz wird durch zweimaliges Krystallisiren aus siedendem Wasser gereinigt und dann durch kurzes Kochen mit salzsäurehaltigem Weingeist zersetzt. Das beim Erkalten anschiefsende Dijodnitrophenol wird zunächst durch Auflösen in Aether von Chlorkalium befreit und dann aus heifsem Weingeist umkrystallisirt. So kann das Dijodnitrophenol in zwei *isomeren* Modificationen erhalten werden : in rhombischen Prismen von hellgelber Farbe und in goldgelben glimmerglänzenden Tafeln, ähnlich dem Jodblei. Die Bildung erfolgt nach der Gleichung : $C_6H_3(NO_2)(OK)(COOK) + 3KOH + 2J_2 = C_6H_2J_2(NO_2)OK + K_2CO_3 + 2KJ + 2H_2O$. Den Reagentien gegenüber verhalten sich die beiden Nitrodijodphenole ganz gleich. Sie sind geruchlos, von unerträglich bitterem Geschmack, fast unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol und in Aether. Auf der Haut erzeugen sie einen unauslöschbaren gelben Fleck, der nur mit der Haut selbst entfernt werden kann. Beim Erhitzen tritt Schmelzung ein, und dann zersetzen sie sich unter schwacher Verpuffung und Entwickelung von Joddämpfen. Die *Silbersalze* sind leichte, gelbe, in Wasser nicht lösliche Pulver, bei deren Verbrennung das Silber zum Theil als Jodsilber zurückbleibt. Die *Kaliumsalze* krystallisiren in langen orangefarbigen Nadeln, anscheinend quadratischen Prismen, und enthalten 2 Mol. Krystallwasser. Das *Natriumsalz* $C_6H_2J_2(NO_2)O . Na + 2H_2O$ krystallisirt aus einer siedendheifs bereiteten Lösung von Dijodnitrophenol in nicht zu verdünnter Sodalösung in der Form von orangefarbigen quadratischen Tafeln, welche in Wasser und Alkohol löslich sind. Auch das *Ammoniumsalz* ist orangefarben und schön krystallisirt. Das *Baryumsalz* ist wenig löslich und schiefst in lebhaft rothen Blättern an. Die wässerigen Lösungen der Alkalisalze fällen das Kupfersulfat rostfarbig, das Eisenchlorid canariengelb, das Bleinitrat goldgelb, Sublimat und Alaun citronengelb, Kobaltchlorür gelblichweifs. Keine Fällung erfolgt mit Magnesium- und Strontiumsalzen.

Nach H. Salkowski (1) wird das *Metanitroanisol* weder durch wässeriges noch durch alkoholisches Ammoniak in Metanitroanilin übergeführt. Dieses bestätigt den von Körner (2) aufgestellten Satz, welcher besagt, daſs der lockernde Einfluſs der Nitrogruppe auf die Halogene und verwandte Atomcomplexe nur dann vorhanden ist, wenn die Nitrogruppe den anderen Substituenten gegenüber sich in der Ortho- oder Parastellung befindet.

P. Friedländer (3) bestimmte die krystallographischen Constanten des *Trinitroanisols* (Schmelzpunkt 60°). Krystallsystem monosymmetrisch. a : b : c = 1,4635 : 1 : 2,2211; β = 50°48′; hellgelbe, nach der Basis tafelartig entwickelte Krystalle. Beobachtet wurden folgende Flächen : m = ∞P (110), c = 0P (001), d = P∞ (011). Die Fläche d wurde selten und stets sehr klein beobachtet. Die optische Axenebene ist senkrecht zur Symmetrieebene und bildet im hinteren oberen Octanten einen Winkel von etwa 45° mit der Verticalaxe.

Nach C. Willgerodt (4) entstehen die *Aether des α-Dinitrophenols* leicht beim Lösen von α-Dinitrochlorbenzol (1 Mol.) in den entsprechenden Alkoholen und Behandeln mit einer berechneten Menge (1 Mol.) Aetzkali. Er hat nach dieser Methode den *α-Dinitrophenolmethyläther* (5), *α-Dinitrophenoläthyläther* (6), *α-Dinitrophenolpropyläther* (Oel) und *Isamyläther* (Oel) erhalten. Auſserdem stellte Er den bei 46 bis 47° schmelzenden *Allyläther* $C_6H_3(NO_2)_2 . OC_3H_5$ und den bei 83° schmelzenden *Glycerinäther* $C_6H_3(NO_2)_2(OH)_2 . OC_3H_5$ dar. In einer Lösung von α-Dinitrochlorbenzol in Schwefelkohlenstoff entstand mit einer berechneten Menge Phenolkalium der *α-Dinitrophenolphenyläther* $C_6H_3(NO_2)_2O . C_6H_5$ (7). (Vgl. auch Nitroverbindungen der aromatischen Kohlenwasserstoffe in diesem Bericht.)

(1) Ber. 1879, 155. — (2) JB. f. 1875, 365. — (3) Zeitschr. Kryst. 3, 173. — (4) Ber. 1879, 762. — (5) H. Salkowski und G. Rehs, JB. f. 1874, 467. — (6) Cahours, JB. f. 1847 u. 1848, 536; f. 1859, 426; Beilstein und Kuhlberg, JB. f. 1870, 690; Austen, JB. f. 1875, 427. — (7) Maikopar, JB. f. 1873, 415.

Nach derselben Methode hat Derselbe (1) auch aus *Trinitrochlorbenzol* (Pikrylchlorid) den *Pikrinsäureäthyläther* (2) und *Pikrinsäurephenyläther* erhalten. Letzterer bildet weifse Nadeln.

M. Beamer und F. W. Clarke (3) machen Mittheilung über *pikrins. Lithium.* Lithiumcarbonat ist in einer weingeistigen Lösung von Pikrinsäure leicht löslich. Durch allmähliches Verdunsten dieser Lösung wird das Lithiumpikrat in hellgelben, langen, dünnen Prismen erhalten, die bis auf 260° erhitzt werden können ohne Zersetzung zu erleiden. Es besitzt bei 19° ein spec. Gewicht von 1,716, bei 20° 1,724 bis 1,740. Beim plötzlichen Erhitzen in einer Flamme explodirt es mit grofser Heftigkeit.

G. Fischer (4) hat gefunden, dafs das salzs. *o-Amidophenol* durch Oxydationsmittel und zwar am besten (Ausbeute 5 Proc.) durch rothes Blutlaugensalz in eine Substanz (5) von der Zusammensetzung $C_{24}H_{10}N_{2}O_{2}$ verwandelt wird, welche auf 241° erhitzt ohne vorher zu schmelzen in granatrothen Nadeln sublimirt. Sie ist unlöslich in kaltem Wasser, wenig in heifsem löslich, schwer in Alkohol, Aether, Chloroform, am besten noch in Benzol, und besitzen diese Lösungen, die in durchfallendem Lichte rosa gefärbt sind, eine grüne Fluorescenz. Der Körper besitzt schwach basische Eigenschaften und löst sich in allen Säuren mit blauer oder tiefvioletter Farbe. Die Salze werden durch Wasser leicht zerlegt.

R. Schmitt und Römcke (6) liefsen Chlorkalklösung auf salzsaures *p-Amidophenetol* unter denselben Bedingungen wie früher (7) auf Paramidophenol wirken und erhielten ebenfalls *Chlorchinonimid (Dichlorazophenol)*; Sie sehen daher die für letzteren Körper von R. Hirsch (8) aufgestellte Constitutionsformel für die richtige an. — R. Schmitt und Siepermann (6) geben an, dafs schwefels. *p-Amidophenol* in wässe-

(1) Ber. 1879, 1277. — (2) H. Miller und J. Stenhouse, JB. f. 1866, 580. — (3) Ber. 1879, 1068. — (4) J. pr. Chem. [2] 19, 317. — (5) Fischer nennt diesen Körper einen „neuen Farbstoff", unterläfst es aber, sein Verhalten zur Faser anzuführen. — (6) J. pr. Chem. [2] 19, 312. — (7) JB. f. 1873, 726. — (8) JB. f. 1878, 501.

riger, mit etwas Schwefelsäure angesäuerter Lösung durch Zusatz von Bleisuperoxyd unter kräftigem Umschütteln, bis die anfangs auftretende violette Farbe verschwunden ist, fast quantitativ in *Chinon* umgewandelt wird, welches mit Aether entzogen werden kann.

C. Willgerodt (1) hat beobachtet, daſs das α-Dinitrochlorbenzol in Schwefelkohlenstoff gelöst mit alkoholischer Kalilösung in *Tetranitrophenylsulfid* (2) verwandelt wird. Mit Ammoniak und Basen liefert es gelbe, schwer lösliche pulverförmige Körper.

E. Baumann und L. Brieger (3) zeigten, daſs der bei der Fäulniſs von Eiweiſs entstehende und für *Phenol* gehaltene Körper gröſstentheils aus *p-Kresol* besteht. Diese Substanz scheint das primäre Product der Fäulniſs zu sein, das Phenol aber stammt von der Zersetzung der *p-Oxybenzoësäure* her, welche nach Baumann (4) im Thierkörper aus Parakresol neben Parakresolschwefelsäure gebildet wird. — Auf eine Bemerkung von W. Odermatt (5) wird verwiesen, eben so auf die hierauf erfolgte Entgegnung von Baumann.

E. Baumann und L. Brieger (6) fanden, daſs aus *p-Kresol* in wässeriger Lösung mit Bromwasser ein Niederschlag hervorgebracht wird, der kleine glänzende, bei 108 bis 110° unter Bromentwicklung schmelzende Blättchen bildet. Er besitzt die Zusammensetzung $C_7H_4Br_4O$ [wohl $C_6HBr_3(CH_3)$.OBr (7)] und verwandelt sich nach einigen Tagen unter Kohlensäureentwicklung in Tribromphenol.

F. Tiemann (8) giebt folgende Tabellen für die wechselseitigen Beziehungen der bis jetzt bekannten *Xylenole, Homooxybenzylalkohole, Oxytoluylaldehyde, Oxytoluylsäuren, Alkoholoxybenzoësäuren, Aldehydoxybenzoësäuren und Oxyphtalsäuren :*

(1) Ber. 1879, 768. — (2) Beilstein und Kurbatow, JB. f. 1877, 426. — (3) Zeitschr. phys. Chem. 3, 149. — (4) Zeitschr. physiol. Chem. 3, 250. — (5) Zeitschr. physiol. Chem. 3, 211. — (6) Ber. 1879, 804. — (7) Vgl. Benedikt, diesen JB. S. 510. — (8) Ber. 1879, 1338. Daselbst auch ausführlicher Literaturnachweis.

Orthoxylenol : $C_6H_3(\overset{1}{CH_3})(\overset{2}{CH_3})(\overset{4}{OH})$. Schmelzpunkt 61°. Siedepunkt 225°.		α-Metaxylenol : $C_6H_3(\overset{1}{CH_3})(\overset{3}{CH_3})(\overset{4}{OH})$. Siedepunkt 211,5°.	
		Parahomosaligenin : $C_6H_3(\overset{1}{CH_3})(\overset{3}{CH_2OH})(\overset{4}{OH})$. Schmelzpunkt 104°.	
Metahomoparaoxybenzaldehyd : $C_6H_3(\overset{1}{CHO})(\overset{2}{CH_3})(\overset{4}{OH})$. Schmelzpunkt 110°.		**Parahomosalicylaldehyd :** $C_6H_3(\overset{1}{CH_3})(\overset{3}{CHO})(\overset{4}{OH})$. Schmelzp. 56°. Siedep. 217-218°.	o-Homoparaoxybenzaldehyd : $C_6H_3(\overset{1}{CHO})(\overset{3}{CH_3})(\overset{4}{OH})$. Schmelzpunkt 115°.
m-Homoparaoxybenzoësäure : $C_6H_3(\overset{1}{COOH})(\overset{2}{CH_3})(\overset{4}{OH})$. Schmelzpunkt 177-178°.		Parahomosalicylsäure : $C_6H_3(\overset{1}{CH_3})(\overset{3}{COOH})(\overset{4}{OH})$. Schmelzpunkt 151°.	o-Homoparaoxybenzoësäure : $C_6H_3(\overset{1}{COOH})(\overset{3}{CH_3})(\overset{4}{OH})$. Schmelzpunkt 172-173°.
		p-Oxymethylsalicylsäure : $C_6H_3(\overset{1}{CH_2OH})(\overset{3}{COOH})(\overset{4}{OH})$. Zersetzt sich über 160°.	**o-Oxymethylparaoxybenzoësäure :** $C_6H_3(\overset{1}{COOH})(\overset{3}{CH_2OH})(\overset{4}{OH})$. Schmelzpunkt über 270°.
	p-Aldehydometoxybenzoësäure : $C_6H_3(\overset{1}{CHO})(\overset{2}{COOH})(\overset{4}{OH})$. Dickflüssig, zersetzt sich bei der Destillation.	p-Aldehydosalicylsäure : $C_6H_3(\overset{1}{COH})(\overset{3}{COOH})(\overset{4}{OH})$. Schmelzpunkt 248-249°.	o-Aldehydoparaoxybenzoësäure : $C_6H_3(\overset{1}{COOH})(\overset{3}{COH})(\overset{4}{OH})$. Schmelzpunkt 243-244°.
Oxyorthophtalsäure : $C_6H_3(\overset{1}{COOH})(\overset{2}{COOH})(\overset{4}{OH})$. Schmelzpunkt 181°.		α-Oxyisophtalsäure : $C_6H_3(\overset{1}{COOH})(\overset{3}{COOH})(\overset{4}{OH})$. Schmelzpunkt über 300°.	

β-Metaxylenol :
$C_6H_3(CH_3)(CH_3)(OH)$.
Schmelzpunkt 74,5°. Siedepunkt 211-212°.

Paraxylenol :
$C_6H_3(CH_3)(CH_3)(OH)$.
Schmelzpunkt 74,5°. Siedepunkt 211,5°.

o-Homosalicylaldehyd :
$C_6H_3(CH_3)(CHO)(OH)$.
Schmelzp. 17°. Siedep. 208-209°.

Metahomosalicylaldehyd :
$C_6H_3(CH_3)(CHO)(OH)$.
Schmelzp. 54°. Siedep. 222-223°.

o-Homosalicylsäure :
$C_6H_3(CH_3)(CHOO)(OH)$.
Schmelzpunkt 162°.

Metahomosalicylsäure :
$C_6H_3(CH_3)(CHOO)(OH)$.
Schmelzpunkt 175°.

o-Homometoxybenzoësäure :
$C_6H_3(COOH)(CH_3)(OH)$.
Schmelzpunkt 203-204°.

o-Oxymethylsalicylsäure :
$C_6H_3(CH_2OH)(COOH)(OH)$.
Schmelzpunkt 142°.

o-Aldehydosalicylsäure :
$C_6H_3(CHO)(COOH)(OH)$.
Schmelzpunkt 179°.

o-Aldehydometoxybenzoësäure :
$C_6H_3(COOH)(CHO)(OH)$.
Schmelzpunkt 234°.

β-Oxyisophtalsäure :
$C_6H_3(COOH)(COOH)(OH)$.
Schmelzpunkt 242°.

Oxyterephtalsäure :
$C_6H_3(COOH)(COOH)(OH)$.
Schmelzpunkt über 300°.

P. Spica (1) erhielt aus dem Cumol aus Cuminsäure zwei Sulfosäuren, die sich durch die Barytsalze trennen lassen. Von diesen giebt das schwerer lösliche, schon bekannte (2), mit 1 Mol. H_2O krystallisirende Salz das bei 61° schmelzende *p-Cumophenol* (3), dessen Aethylderivat bei der Oxydation in Aethylparaoxybenzoësäure übergeht. Das leichter lösliche Barytsalz krystallisirt mit 3 (oder $3^1/_2$) Mol. H_2O und liefert ein Sulfamid, das durch Oxydation und Schmelzen mit Kali der so erhaltenen Amidosulfocarbonsäure Salicylsäure giebt. Beim Schmelzen mit Kali liefert die neue Sulfosäure ein flüssiges, bei 218,5° (corr.) siedendes Cumophenol, dessen Aethylderivat (Siedepunkt 213°) in eine flüssige ölige Säure bei der Oxydation übergeht. Letztere ist wahrscheinlich Aethylsalicylsäure und das Phenol *o-Cumophenol.*

E. Paternò und F. Canzoneri (4) erhielten bei der Oxydation des *Methyläthers* des natürlichen *Thymols* mit verdünnter Salpetersäure (1 Thl. Säure und 4 Thl. Wasser) eine *Nitromethoxytoluylsäure* $C_6H_2 . (NO_2) . (O . CH_3)CH_3 . COOH$. Dieselbe ist kaum in kaltem, wenig in heifsem Wasser, leicht in Alkohol, Aether und Benzol löslich und schmilzt bei 173 bis 175°. Ihr *Baryumsalz* krystallisirt mit 2 Mol. Wasser. Bei der Oxydation entstehen noch in kleiner Menge zwei andere Säuren, von denen die eine kleine, bei 105 bis 106° schmelzende Prismen bildet. — Der *Aethyläther* des natürlichen Thymols liefert unter denselben Bedingungen ebenfalls drei Säuren, nämlich *Aethyloxytoluylsäure* (Schmelzpunkt 108 bis 110°), *Nitroäthyloxytoluylsäure* (Schmelzpunkt 161 bis 162°) und *Aethyloxyterephtalsäure* (Schmelzpunkt 252 bis 253°). — Hingegen gehen der *Methyl-* und der *Aethyläther* des *Campherthymols* beim Kochen mit verdünnter Salpetersäure in *Methyl-* resp. *Aethyl-oxyterephtalsäure* über. Von diesen ist die Methyloxyterephtalsäure kaum in Wasser, Aether,

(1) Gazz. chim. ital. **9**, 433; Ber. 1879, 2367 (Corresp.). — (2) JB. f. 1869, 418. — (3) Paternò und Spica, JB. f. 1876, 455. — (4) Gazz. chim. ital. **9**, 455; Ber. 1879, 2368 (Corresp.).

Benzol und Chloroform, besser in Alkohol löslich und bildet ein weifses, aus kleinen bei 274 bis 275° schmelzenden Prismen bestehendes Krystallpulver. Dieselbe ist mit der von Schall (1) erhaltenen Säure identisch. Die *Aethyloxyterephtalsäure* ist unlöslich in kaltem, löslich in heifsem Wasser; von Aether und Benzol wird sie kaum, etwas besser von Alkohol aufgenommen und schmilzt bei 253 bis 254°.

M. Wassermann (2) hat einige Derivate des *Methyleugenols* dargestellt. Es gelang Ihm nicht, das Methyleugenol in Opiansäure überzuführen. Trägt man unter starker Abkühlung Brom (2 Mol.) in eine ätherische Lösung von 1 Mol. Methyleugenol ein, so erhält man das *Dibromid* des *Monobrommethyleugenols* in langen feinen Nadeln, welche bei 77 bis 78° schmelzen, sich in Alkohol und Aether lösen und die Formel $C_{11}H_{13}Br_3O_2$ besitzen. Beim Kochen in alkoholischer Lösung mit dem doppelten Gewicht Zinkfeile geht es in *Monobrommethyleugenol* $C_6H_2Br(OCH_3)_2C_3H_5$ über. Man trennt zur Isolirung desselben die Flüssigkeit von dem überschüssigen Zink, detillirt den Alkohol ab und rectificirt das zurückbleibende Oel. Dieses ist in Alkohol, Aether und Essigsäure löslich, siedet bei 190° unter einem Druck von 0,02 m und besitzt eine Dichte von 1,3959 bei 0°. — *Methyleugetinsäure*, $C_6H_2(OCH_3)_2C_3H_5 . COOH$, entsteht aus dem Monobrommethyleugenol beim Behandeln mit Chlorkohlensäureäther und dreiprocentigem Natriumamalgam. Man giefst die erhaltene Masse mit Aether aus und behält nach dem Abdestilliren des Lösungsmittels Methyleugenol, Methyleugetinsäure und Quecksilberdimethyleugenol zurück. Man kocht mit Kali, filtrirt durch ein nasses Filter und fällt die Säure auf Zusatz von Salzsäure aus. Durch Umkrystallisiren aus verdünntem Alkohol gereinigt bildet sie breite, gelbe, bei 180° schmelzende Nadeln, die wenig in Wasser, leicht in Alkohol und Aether löslich sind. Bei der Oxydation mit Kaliumpermanganat entsteht ein in Nadeln krystallisirender, bei 162 bis 163° schmelzender Körper, der

(1) Ber. 1879, 828; vgl. Säuren in diesem Bericht. — (2) Compt. rend. 88, 1206; Ber. 1879, 2081 (Corresp.).

in Wasser löslich ist. — *Quecksilberdimethyleugenol* $(C_{11}H_{13}O_2)_2Hg$ ist löslich in Alkohol und Aether und bildet farblose, bei 140° schmelzende Nadeln.

G. Mazzara (1) hat das *Tolylphenol* $OH . C_6H_4 . CH_2 . C_6H_4 . CH_3$ dargestellt, indem Er gleiche Theile von Phenol und Chlorxylol (Siedepunkt 190 bis 195°) unter Zusatz von Zinkpulver am Rückflufskühler erwärmte und das flüssige Product bei 8 bis 10 mm Druck fractionirte. Es siedet bei diesem Druck bei 250 bis 255°. Die fast farblose Flüssigkeit besitzt einen schwachen Phenolgeruch, ist nicht in Wasser, wohl aber in Aetzalkalien, in Alkohol und in Chloroform löslich und wird bei starker Abkühlung terpentinartig. Acetylchlorid führt es in das *Acetyltolylphenol* $C_6H_4[(OC_2H_3O)(CH_2 . C_6H_4 . CH_3)]$ über, welches bei 250° unter 9 mm Ba. siedet und schon durch die Feuchtigkeit der Luft Zersetzung erleidet. Mit Eisenchlorid giebt das Tolylphenol keine Färbung.

O. Hesse (2) stellte *Amidomethylenbrenzcatechin* $C_7H_5(NH_2)O_2$ durch Reduction von *Nitromethylenbrenzcatechin* oder *Nitropiperonylsäure* (vgl. diese in diesem JB.) mit Zinn und Salzsäure dar. Bei letzterer Verbindung erfolgt die Reaction nach folgender Gleichung : $C_8H_5(NO_2)O_4 + 3 H_2 = C_7H_5(NH_2)O_2 + 2 H_2O + CO_2$. Durch Ausfällen des Zinns mit Schwefelwasserstoff, Eindampfen des Filtrats und Umkrystallisiren der ausgeschiedenen Krystallmasse aus wenig heifsem Wasser wird das Salz gereinigt. Das *salzsaure Amidomethylenbrenzcatechin* $C_7H_7NO_2 . HCl$ krystallisirt in farblosen Blättern und platten Nadeln, welche sich in Wasser und Weingeist leicht lösen. Die wässerige Lösung des Salzes giebt mit Eisenchlorid eine intensiv kirschrothe Färbung. Silberlösung liefert anfangs Chlorsilber, später bei Zusatz eines Ueberschusses der Lösung tritt Blaufärbung und Abscheidung von Silber ein. Fichtenholz färbt sich mit der wässerigen Lösung des Salzes intensiv safrangelb. Das *Platindoppelsalz* ist ein leicht veränderlicher, aus blafsgelben, concen-

(1) Gazz. chim. ital. 9, 421 ; Ber. 1879, 2866 (Corresp.). — (2) Ann. Chem. 199, 341.

trisch gruppirten Nadeln bestehender Niederschlag. Mit Goldchlorid entsteht in der Lösung des salzsauren Salzes eine purpurrothe Färbung, später scheidet sich Gold ab. — Die aus dem Chlorhydrat mit Natronlauge in Freiheit gesetzte und mit Aether ausgeschüttelte Base bildet nach dem Entfernen des Lösungsmittels ein bräunlich gefärbtes stark basisches Oel, das in Alkohol und Chloroform löslich ist. Das *Oxalat* und das *Sulfat* bilden Nadeln. — Durch Reduction des Dinitromethylenbrenzcatechins mit Zinn und Salzsäure entsteht das salzsaure Salz einer leicht veränderlichen Base, die *Diamidomethylenbrenzcatechin* zu sein scheint.

Nach B. Aronheim (1) wird der *Resorcindiäthyläther* (2) in essigsaurer Lösung (20 Thl. Eisessig auf 500 Thl. Wasser) durch eine Lösung von Bleikammerkrystallen in concentrirter Schwefelsäure nach der Methode von J. Stenhouse und Ch. Groves (3) in den *Mononitrosoresorcinmonoäthyläther* $C_6H_3(O.C_2H_5)OH.NO$ verwandelt. Derselbe bildet hellgelbe, nur in Alkalilaugen lösliche Flocken. Er zeigt das Verhalten von Nitrosophenolen. Beim Erhitzen zersetzt er sich, ohne vorher zu schmelzen, erst über 150°. Mit Eisessig und Anilin liefert er einen beim Verdünnen mit brauner Farbe fällbaren Azokörper. Reductionsmittel führen ihn in eine leicht lösliche, sehr zersetzliche Base über, deren Lösungen sich an der Luft blau färben. Concentrirte Salpetersäure liefert *Dinitromonoäthylresorcin* $C_6H_2.(OH)(NO_2)_2(OC_2H_5)$, welches lange weiſse, bei 75° schmelzende Nadeln bildet, die schwer in kaltem, leichter in heiſsem Wasser löslich sind.

Nach R. Benedikt (4) geht das *Pentabromresorcin* (5) bei der Reduction mit Zinn und Salzsäure zuerst in Tribromresorcin und dann in Resorcin über. Anilin wird durch Pentabromresorcin in *Tribromanilin*, Phenol in *Tribromphenol* verwandelt, daneben entsteht in beiden Fällen Tribromresorcin. — *Tribromreso-*

(1) Ber. 1879, 30. — (2) JB. f. 1872, 546. Ueber den Siedepunkt des Resorcindiäthyläthers (235 bis 236°) vgl. JB. f. 1878, 763. — (3) JB. f. 1877, 571. — (4) Wien. Acad. Ber. (2. Abth.) 78, 634. — (5) JB. f. 1878, 428.

chinon geht durch Zinn und Salzsäure in eine blaſsröthliche amorphe Masse über, welche aus Eisessig in langen, rosenrothen, seideglänzenden Nadeln krystallisirt, die löslich in Alkohol und Aether, unlöslich in Wasser sind und bei etwa 280° unter vorhergehender theilweiser Schmelzung Zersetzung erleiden. Der Körper besitzt die Zusammensetzung $C_{12}Br_4H_6O_4$ und geht mit Natriumamalgam in eine Substanz über, die wahrscheinlich *Diresorcin* $(OH)_2H_3C_6$-$C_6H_3(OH)_2$ ist, weil sie mit Zinkstaub fast nur Diphenyl giebt.

V. Merz und G. Zetter (1) haben die von V. Merz und Th. Diehl (2) begonnene Untersuchung über *Styphninsäure, Trioxychinon* und die entsprechenden *Orcinderivate* fortgesetzt. Das aus Resorcin und Acetylchlorid dargestellte *Diacetylresorcin* liefert beim Behandeln mit kalter Salpetersäure, nachherigem Eintragen des Reactionsproducts in kalte Schwefelsäure und späterem gelindem Erwärmen etwa 70 Proc. der theoretischen Menge an Styphninsäure (3). Eine bessere Ausbeute (90 bis 95 Proc.) erhält man jedoch, wenn man von der *Resorcindisulfosäure* (4) ausgeht. Letztere stellten V. Merz und G. Zetter durch Eintragen von fein gepulvertem Resorcin in die 5 bis 6fache Menge auf etwa 40° erwärmter Schwefelsäure in kleinen Portionen, Umschütteln bis zur jedesmaligen Lösung, Erwärmen auf dem Wasserbade und Auswaschen des ausgeschiedenen Krystallbreies mit Schwefelsäure dar. Zur Darstellung der Styphninsäure *(Trinitroresorcin)* läſst man die Disulfosäuremischung in kaltes, am besten flieſsendes Wasser einfallen und setzt unter tüchtigem Umrühren mit 10 Proc. Wasser verdünnte concentrirte Salpetersäure mit der Vorsicht zu, daſs die Temperatur der Mischung 10 bis 12° nicht überschreitet. Später wird immer concentrirtere, endlich rauchende Salpetersäure hinzugefügt, so daſs der gesammte Säurezusatz das doppelte bis $2^1/_2$fache der

(1) Ber. 1879, 2035. — (2) JB. f. 1878, 652. — (3) JB. f. 1849, 457; f. 1852, 482; f. 1866, 581; f. 1870, 554; f. 1871, 477; f. 1878, 550. — (4) J. Piccard und A. Humbert, JB f. 1876, 660; vgl. auch v. Tedeschi: Resorcindisulfosäure in diesem Bericht.

theoretischen Menge ausmacht und der Brei nach mehrstündigem Stehen in das doppelte Volumen kalten Wassers gegossen, dann filtrirt und ausgewaschen. — Reine Styphninsäure giebt beim Behandeln mit Zinn und Salzsäure eine vollkommen farblose oder nur schwach gelblichgrüne Lösung von *Triamidoresorcinchlorhydrat*; die Ausbeute des aus letzterem mit Eisenchlorid dargestellten *Amidodiimidoresorcinchlorhydrats* (1) betrug 77,6 Proc. der theoretischen Ausbeute von der Styphninsäure. — Das Amidodiimidoresorcin wird durch 2 bis 3stündiges Erhitzen mit 8 bis 10 procentiger Salzsäure auf 140 bis 150° (2) in *Trioxychinon* $C_6H_4O_5 = C_6H(OH)_3O_2$ verwandelt. Das Product wird nach beendigter Reaction abfiltrirt, ausgewaschen und in viel Alkohol gelöst, dann nach Abdestilliren des gröfsten Theiles des Alkohols aus dieser Lösung mit Wasser gefällt, wobei das Trioxychinon sich in braunen Schuppen oder als fast schwarzes Pulver abscheidet. Es ist nicht in Wasser, wenig in Aether, Benzol und Ligroïn, etwas besser (mit brauner Farbe) in Alkohol und Eisessig löslich. Seide erlangt durch die alkoholische Lösung eine angenehme und sehr beständige dunkel aschblonde Farbe. Von Alkalien und Ammoniak wird es leicht gelöst und durch Säuren wieder ausgeschieden. Beim Erhitzen für sich oder mit Fünffach-Chlorphosphor erleidet es Zersetzung unter Verkohlung. Die Salze der Erdalkalimetalle und schweren Metalle erzeugen in der Lösung des Ammoniaksalzes dunkelbraune, in Wasser kaum lösliche Niederschläge. Untersucht wurden das *Baryumsalz* $(C_6HO_2O_3)_2Ba_3$, *Bleisalz* $(C_6HO_2O_3)_2Pb_3$ und *Silbersalz* $C_6HO_2O_3Ag_3$. Durch Acetylchlorid und Benzoylchlorid wird es in die wenig löslichen braunen *Triacetyl-* und *Tribenzoylverbindungen* übergeführt. Brom in Eisessig liefert das in Alkohol sehr schwer, in Alkalien und Ammoniak leicht lösliche *Bromtrioxychinon* $C_6BrO_2(OH)_3$, dessen *Blei-* und *Silbersalz* unlösliche braune Fällungen bilden. — Die Styphninsäure wird durch rauchende Salpetersäure auch in Gegenwart von viel Phosphorsäu-

(1) J. Schreder, JB. f. 1871, 478. — (2) Bei Anwendung starker Salzsäure oder höherer Temperatur tritt Zersetzung ein.

reanhydrid nicht höher nitrirt. Von rauchender Schwefelsäure wird sie beim Erwärmen gelöst und giebt wahrscheinlich eine Sulfosäure. Bei der Einwirkung von Brom auf Styphninsäure in einer Lösung von Schwefelkohlenstoff oder Eisessig entsteht viel Brompikrin. Läfst man mit Bromdampf beladene Luft durch eine wässerige Lösung von saurem styphninsaurem Natrium streichen, so entsteht Kohlensäure, Brompikrin und *Nitrodibromäthylen* CBr_2-CH . NO_2. Dieses ist in Wasser unlöslich, leicht hingegen löslich in Alkohol, Aether, Benzol, Schwefelkohlenstoff und Chloroform und krystallisirt aus letzterem in grofsen, wasserhellen, sechsseitigen, bei 112° schmelzenden Prismen (nach Groth: Combinationen eines rhombischen Prismas mit dem Brachypinakoïd, am Ende ein ganz gerundetes Brachydoma; Zwillinge nach einem Makrodoma von circa 45° Neigung, da die Prismenkanten der beiden Krystalle rechtwinkelig zu einander stehen. Durch das Brachypinakoïd erblickt man beide optische Axen im Makropinakoïd und symmetrisch zur Axe b liegend). Brom wirkt auf das Nitrodibromäthylen auch bei längerem Erhitzen nicht ein; mit Metallen liefert es salzartige, indessen nur wenig beständige Verbindungen. Seine alkoholische Lösung wird durch Alkalien und Ammoniak tief roth gefärbt, mit Silber- und Bleisalzen entstehen roth gefärbte Niederschläge. Auch die Epidermis wird durch den Körper zinnoberroth gefärbt. Diese Färbungen sind indessen vergänglich, blassen ab und weichen nach einiger Zeit einer gelblichen oder bräunlichen Färbung. Von Zinn und Salzsäure wird es in *Aethylamin* verwandelt. — V. Merz und G. Zetter haben auch mit dem der Styphninsäure entsprechenden *Trinitroorcin* (1) analoge Versuche angestellt. Der aus Orcinschwefelsäure dargestellte Körper schmolz bei 163,5°. (Ausbeute 60 Proc.) Das aus Amidodiimidoorcinchlorhydrat und 10procentiger Salzsäure gewonnene *Trioxytoluchinon* $C_7H_6O_5$ ist in Benzol-Aether und auch in kaltem Alkohol kaum, in heifsem dagegen in merklicher Menge und zwar dunkel kirschfarben löslich, von Alkalien wird es leicht gelöst,

(1) Stenhouse, JB. f. 1870, 564.

die Metallverbindungen des Calciums und Baryums sind dunkle, wenig lösliche Niederschläge. Das Silbersalz $C_7H_3O_2 . O_3Ag_3$ ist getrocknet eine compacte dunkle Masse mit lebhaftem grüngelblichem Metallreflex. Beim Erwärmen mit Chloracetyl geht es in *Triacetyltrioxytoluchinon* $C_7H_3O_2(O . C_2H_3O)_3$ über, das ein in heifsem Alkohol ziemlich lösliches braunes Pulver bildet.

R. Nietzki (1) hat Seine (2) Untersuchungen über die *Nitroderivate des Hydrochinons* fortgesetzt. Das *Mononitrodiäthylhydrochinon* entsteht leicht in fast theoretischer Menge, wenn man 1 Thl. Diäthylhydrochinon in 4 bis 5 Thl. Eisessig löst und, gleichviel ob ein Theil desselben beim Erkalten wieder herauskrystallisirt oder nicht, etwa das gleiche Volum Salpetersäure von 1,25 spec. Gewicht allmählich unter Umrühren hinzufügt. Man erhält so gewöhnlich ein nach wenigen Augenblicken erstarrendes, goldgelbes Oel. In warmem Alkohol ist der Körper so leicht löslich, dafs diese Lösung beim Erkalten zu einer festen Krystallmasse erstarrt. Aus etwas verdünntem Alkohol läfst es sich in zolllangen, schön goldgelben Nadeln erhalten, welche bei 49° schmelzen. In alkoholischer Lösung geht es beim Erwärmen mit Kalihydrat und Zinkstaub in ein Gemenge von *Tetraäthyloxyazobenzol* und *Tetraäthyloxyhydrazobenzol* über. Wird dieses Gemisch mit verdünnter Salzsäure erwärmt, so geht die Hydrazoverbindung in das benzidinartige *Diamidotetraoxydiphenyl* $[NH_2(OC_2H_5)_2]C_6H_2-C_6H_2[NH_2(OC_2H_5)_2]$ (bei 129° schmelzende Blättchen, das schwerlösliche *Chlorhydrat* bildet Nadeln) über, während die Azoverbindung ungelöst zurückbleibt und durch Umkrystallisiren gereinigt werden kann. Das Tetraäthyloxyazobenzol $(O . C_2H_5)_2 . C_6H_3 . N = N . C_6H_3(OC_2H_5)_2$ bildet lebhaft rothe, dem Azobenzol ähnliche Blätter, welche bei 128° (uncorrigirt) schmelzen. In Wasser ist es unlöslich, in Alkohol, Aether und Benzol leicht löslich. Von concentrirter Salzsäure und Schwefelsäure wird es mit violetter Farbe aufgenommen. Es ist gröfstentheils unzersetzt destillirbar. — Das Mononitrodiäthylhydrochinon geht bei der Behandlung mit Salpetersäure in das früher schon erwähnte

(1) Ber. 1879, 38. — (2) JB. f. 1877, 647; f. 1878, 563.

Dinitrodiäthylhydrochinon über, dessen Schmelzpunkt Derselbe jetzt bei 176° angiebt. Außerdem entsteht noch eine *isomere*, in Alkohol weit leichter lösliche Verbindung, welche bei 130° schmilzt und ebenfalls in das schon früher erwähnte Trinitroderivat übergeht. — Das bei 130° schmelzende Dinitrodiäthylhydrochinon geht bei der Reduction in eine Base über, aus welcher mit salpetriger Säure kein Phenol, sondern ein Körper $C_{10}H_{12}N_2O_2$ entsteht, welcher unlöslich in Wasser, schwer in Aether und Benzol, ziemlich leicht löslich in heißem Alkohol und Eisessig ist und aus letzterem Lösungsmittel in farblosen, bei 233° schmelzenden Nadeln krystallisirt. Er ist in Alkalien und concentrirtem Ammoniak löslich und wird aus diesen Lösungsmitteln durch Säuren wieder ausgefällt. Er ist auch in heißer concentrirter Salzsäure löslich; das so entstehende Chlorhydrat ist aber sehr unbeständig.

Nach L. Barth und J. Schreder (1) entsteht eine reichliche Menge von *Phloroglucin* (siehe auch bei Phenol) neben Brenzcatechin und Resorcin und geringen Mengen anderer Körper beim Schmelzen von Phenol mit Aetznatron. Es bildet sich ferner (Ausbeute 25 bis 30 Proc. der theoretischen) beim Schmelzen von Benzoltrisulfosäure mit Aetznatron ohne Nebenproducte. Eine sehr bedeutende Ausbeute (60 bis 70 Proc.) an Phloroglucin erhielten Dieselben (2) aber durch Schmelzen von *Resorcin* mit Aetznatron neben wenig (2 bis 3 Proc.) *Brenzcatechin* und noch geringeren Mengen (etwa 1,5 Proc.) eines *Tetraoxydiphenyls*, das von Ihnen als *Diresorcin* bezeichnet wurde. Zur Darstellung des Phloroglucins nach der letzten Methode wird Resorcin mit einem ziemlich großen Ueberschusse von käuflichem Natronhydrat in einer Silberschale verschmolzen. Wenn sich das Resorcin aufgelöst und das Erhitzen einige Zeit angedauert hat, so tritt in der sehr lichtgelb gefärbten Schmelze schwaches Schäumen ein, das nach und nach stärker und endlich ziemlich stürmisch wird, dann kommt ein Punkt, bei welchem

(1) Ber. 1879, 417. — (2) Ber. 1879, 503; Wien. Acad. Ber. (2. Abth.) 79, 311; vgl. auch v. Tedeschi, Ber. 1879, 1271.

die Gasentwicklung sich wieder mäſsigt, und bald darauf entfernt man das Feuer und läſst die hell chocoladefarbige Masse erkalten. Die Dauer der Operation beträgt etwa 25 Minuten. Man trägt die Schmelze in verdünnte Schwefelsäure ein, filtrirt von den ausgeschiedenen braunen Flocken ab und schüttelt das klare Filtrat wiederholt mit Aether aus. Nach dem Verjagen des Aethers bleibt ein dickflüssiger Rückstand, der bald theilweise erstarrt. Die so entstandenen Krystalle werden abgesaugt, abgepreſst und unter Zusatz von Thierkohle umkrystallisirt. Sie bestehen aus Phloroglucin. Dasselbe krystallisirt mit 2 Mol. Wasser in Blättchen, die bei 206° schmelzen. Seine Lösungen schmecken süſs und werden durch Eisenchlorid blau gefärbt. — Beim Verarbeiten gröſserer Mengen Resorcin war dem Phloroglucin auch etwas *Diresorcin* beigemengt, das durch Wasser von demselben getrennt werden konnte. Es ist wenig in kaltem, ziemlich in heiſsem Wasser löslich und krystallisirt in langen flachen, bei 250° noch nicht schmelzenden Nadeln. Mit Eisenchlorid giebt es eine nicht sehr intensive blaue Färbung, durch Bleiacetat wird es nicht, wohl aber durch ammoniakalische Bleizuckerlösung weiſs gefällt. Mit concentrirter Schwefelsäure färbt es sich intensiv citronengelb. Von Salpetersäure wird es anfangs schwarzbraun gefärbt, dann mit braunrother, beim Kochen heller werdender Farbe gelöst. Es entsteht auch in kleiner Menge beim Schmelzen von Phenol mit Aetznatron. — Die von den Krystallen des Phloroglucins resp. Diresorcins abgesaugte dicke Flüssigkeit konnte durch Lösen in Wasser und Versetzen mit Bleizuckerlösung in Brenzcatechin einerseits, welches durch die Bleilösung gefällt wird, und in Resorcin und Phloroglucin andrerseits zerlegt werden.

F. Tiemann und C. L. Reimer (1) haben durch eine vergleichende Untersuchung festgestellt, daſs die von F. Tiemann und L. Lewy (2) aus Resorcylaldehyd dargestellte und als *β-Acetumbelliferon* bezeichnete Verbindung mit dem Essig-

(1) Ber. 1879, 993. — (2) JB. f. 1877, 618.

äther des Umbelliferons (1) identisch ist. Den Schmelzpunkt des Umbelliferons fanden Sie bei 223 bis 224°. Durch Alkalien wird dasselbe leicht in eine nicht näher beschriebene Säure verwandelt, die Sie *Umbellsäure* nennen. Für die früher von Hlasiwetz und Grabowski (2) erhaltene und Umbellsäure benannte Säure schlagen Sie den Namen *Hydroumbellsäure* vor. Durch schmelzendes Kali wird das Umbelliferon und auch der Resorcylaldehyd in eine *Dioxybenzoësäure (Resorcylsäure)* verwandelt, von der Sie nur anführen, dafs sie bei 200° unter Spaltung in Kohlensäure und Resorcin schmilzt und mit Eisenchlorid eine rothviolette Reaction giebt. Durch Digeriren von Umbelliferon (4 Thl.), Kalihydrat (1,4 Thl.) und Jodmethyl (10 Thl.) in einer Lösung von Methylalkohol entsteht das gegen Alkalien sehr beständige *Methylumbelliferon* $C_{10}H_8O_3 = C_6H_3\begin{cases}O\,.\,CO \\ -CH{=}CH \\ OCH_3\end{cases}$, welches unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol und Aether ist und bei 114° schmelzende Blättchen bildet.

G. Magatti (3) hat durch 15 bis 20stündiges Digeriren bei 100° von 2 Mol. Pyrogallussäure mit 3 Mol. Aethylenbromid, 6 Mol. Aetzkali und Aethylalkohol den *Monäthylenäther der Pyrogallussäure* $C_8H_8O_3 = C_6H_3(OH){=}O_2{=}C_2H_4$ dargestellt. Zur Reinigung wird das Reactionsproduct vom Alkohol durch Destillation befreit und dann mit Salzsäure übersättigt. Bei Zusatz von heifsem Wasser scheidet sich ein stark gefärbtes Oel ab, welches in Aether gelöst, filtrirt und nach dem Verdunsten des Aethers der Destillation unterworfen wird. Die bis über 300° übergehenden Producte werden nochmals in Aether gelöst und mit Natronlauge ausgeschüttelt. Hierdurch wird eine im Aether gelöst bleibende, bei 83° schmelzende Substanz, welche Brom enthält und die Zusammensetzung $C_{10}H_{11}O_3Br$ zu haben scheint, entfernt. Der Aether der Pyrogallussäure wird von der Natron-

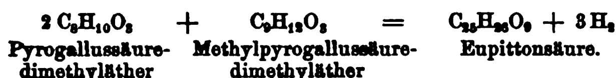
(1) Hlasiwetz und Kachler, JB. f. 1871, 488. — (2) JB. f. 1866, 686. — (3) Ber. 1879, 1860.

lange aufgenommen und durch Salzsäure wieder abgeschieden. Er bildet ein schwer bewegliches, farbloses, stark lichtbrechendes Oel, von brennendem Geschmack, das bei 267° siedet und stark nach Buchenholztheer riecht. Seine Dampfdichte wurde 5,05 gefunden. Mit Benzoylchlorid geht er in die bei 109° schmelzende *Benzoylverbindung* $C_8H_7O_3(C_7H_5O)$ über, welche in Alkohol und Aether löslich ist und in weißen Nadeln krystallisirt. Brom in einer Lösung von Schwefelkohlenstoff verwandelt den Monoäthylenäther in ein bei 67° schmelzendes *Bromderivat*. Durch Oxydationsmittel wird der Aether leicht oxydirt.

A. W. Hofmann (1) hat Seine (2) Untersuchungen über die *Eupittonsäure (Pittakal)* fortgesetzt und ist jetzt zu dem Resultate gekommen, daß dieselbe nicht, wie Er früher annahm, allein aus dem Dimethyläther der Pyrogallussäure entsteht, sondern daß zu ihrer Bildung ein Gemenge von Pyrogallussäuredimethyläther und Methylpyrogallussäuredimethyläther vorhanden sein muß. Weder das Natriumsalz des Pyrogallussäuredimethyläthers $C_6H_3(OCH_3)_2ONa$, noch des Methylpyrogallussäuredimethyläthers $C_6H_2(CH_3)(OCH_3)_2ONa$ geben beim halbstündigen Erhitzen mit kleinen Mengen Natronhydrat auf 200 bis 220° im Oelbade für sich allein die für das Pittakal charakteristische Blaufärbung, sondern werden nur wenig gebräunt. Bereitet man aber eine Mischung der beiden Salzmassen und erhitzt dieselbe in ganz ähnlicher Weise mit einem kleinen Ueberschusse von Natriumhydroxyd, so nimmt das Gemenge schon nach kurzer Zeit eine entschieden blaue Farbe, öfters mit kupferrothem Reflexe, an. Läßt man sie erkalten und gießt Wasser auf, so löst sich die Masse mit tief indigoblauer Farbe, welche auf Zusatz von concentrirter Chlorwasserstoffsäure in ein prachtvolles Carmoisin übergeht. Zur Darstellung des Pittakals aus den beiden Aethern in etwas größerem Maßstabe wird die Mischung in einem offenen Silbertiegel, welcher in einem Oelbade steht,

(1) Ber. 1879, 1371, 2216; Berl. Acad. Ber. 1879, 648. — (2) JB. f. 1878, 567.

erhitzt. Sie nimmt bald eine grünliche Farbe an, welche allmählich in Blau übergeht. Man kann die Blaubildung wesentlich beschleunigen, wenn man der erhitzten Masse von Zeit zu Zeit einen Tropfen Wasser zusetzt. Schliefslich wird ein blauer Rückstand erhalten, welcher in Wasser mit derselben Farbe löslich ist. Salzsäure scheidet eine braunrothe harzige Masse ab, welche durch Auflösen in Alkohol, Verdampfen des Lösungsmittels, Wiederauflösen des erhaltenen hellrothen schwach krystallinischen Pulvers in siedendem Alkohol und Versetzen mit Aether, Krystalle der reinen Säure liefert. Das mit Salzsäure versetzte blaue Product kann auch, um die reine Säure zu erhalten, zuerst mit Aether ausgeschüttelt werden, um unangegriffenen Dimethyläther zu entfernen. Nach dem Abheben des Aethers wird dann die wässerige Flüssigkeit, in welcher braune Flocken suspendirt sind, mit siedendem Benzol ausgeschüttelt. Die gelbe Benzollösung liefert nach dem Verdampfen einen gelben Rückstand von Eupittonsäure, welcher noch durch Behandeln mit Alkohol gereinigt wird. Die Ausbeute an Eupittonsäure betrug höchstens bis zu 10 Proc. des Gemisches der Salze. Die Bildung erfolgt nach der Gleichung :



$$2\,C_8H_{10}O_3 + C_9H_{12}O_3 = C_{25}H_{26}O_9 + 3\,H_2$$

Pyrogallussäure-dimethyläther — Methylpyrogallussäure-dimethyläther — Eupittonsäure.

Die Oxydation wird, wie Derselbe noch durch einen besondern Versuch nachgewiesen hat, durch den Sauerstoff der Luft hervorgebracht. Andere Oxydationsmittel, wie Kaliumdichromat, Kaliumpermanganat, Eisenchlorid, rothes Blutlaugensalz, Quecksilberchlorid, Arsensäure bewirken keinen günstigeren Erfolg. — Den zu diesen Versuchen benutzten *Methylpyrogallussäuredimethyläther* $C_6H_2(CH_3)(OCH_3)_2OH$ konnte Derselbe durch Behandeln eines bei 255 bis 270° siedenden, in Alkalien löslichen Oels aus Buchenholztheer mit Benzoylchlorid, Trennung der erhaltenen drei krystallinischen Benzoylverbindungen, nämlich des Pyrogallussäuredimethyläthers (Schmelzpunkt 118°), des Propylpyrogallussäuredimethyläthers (Schmelzpunkt 91°) und des Methylpyrogallussäuredimethyläthers (Schmelzpunkt 118 bis 119°) und

Zerlegen des letzteren mit alkoholischem Kali gewinnen. Der Aether schmilzt bei 36° und siedet bei 265°. Bei der Oxydation liefert er in kleiner Menge einen cedriretartigen (1) Körper, der sich in concentrirter Schwefelsäure mit kornblumenblauer Farbe löst, wesentlich aber das auch aus Propylpyrogallussäure entstehende *Chinon* $C_8H_8O_4$. Brom verwandelt in Schwefelkohlenstoff den Aether in *Dibrommethylpyrogallussäuredimethyläther* $C_6Br_2(CH_3)(OCH_3)_2OH$, welcher unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol und Aether ist und in schönen, bei 126° schmelzenden Nadeln krystallisirt. Die schon oben erwähnte *Benzoylverbindung* $C_6H_2(CH_3)(OCH_3)_2(O\,.\,C_7H_5O)$ krystallisirt aus Alkohol in Krystallen, die bei 118 bis 119° schmelzen. Wird der Aether einige Stunden mit concentrirter Salzsäure auf 150 bis 160° erhitzt, so entsteht Chlormethyl und *Methylpyrogallussäure* $C_6H_2(CH_3)(OH)_3$, welche aus Benzol, in welchem sie eben so schwer wie Pyrogallussäure löslich ist, krystallisirt werden kann. Sie schmilzt bei 129° und sublimirt in höherer Temperatur in kleinen Nadeln. In Berührung mit Alkalien bräunt sie sich rasch. Eisenvitriol liefert in wässeriger Lösung dieselbe bläuliche Reaction wie die Pyrogallussäure.

Ferner hat Hofmann einige *Derivate* der *Eupittonsäure* dargestellt. Das *eupittons. Natrium* $C_{25}H_{24}Na_2O_9$ entsteht, wenn man eine alkoholische Lösung der Säure mit einer Lösung von Natriumhydroxyd versetzt. Der anfangs flockige blaue Niederschlag verwandelt sich, wenn man ihn 24 Stunden mit der Flüssigkeit in Berührung läfst, in ein Haufwerk kleiner prismatischer Krystalle, welche das Licht grün reflectiren. Er ist löslich in Wasser, unlöslich in Alkohol und Aether. Das *Kaliumsalz* und das *Ammoniumsalz* sind dem Natriumsalz ähnlich. Das Ammoniumsalz verliert beim Kochen seiner Lösung Ammoniak und liefert die freie Säure. Das *Baryumsalz* wird beim Eintragen der Säure in eine mit Ammoniak versetzte Chlorbaryumlösung erhalten und bildet wie das *Strontiumsalz* und das *Calciumsalz* Nadeln. Auch das *Kupfer-*, das *Nickel-* und das *Kobalt*salz bilden Nadeln, die schwer löslich sind und eine dunkelblaue Farbe besitzen. Das *Bleisalz* krystallisirt in hellröthlichen

(1) JB. f. 1878, 568.

Nadeln, es wird wie auch das *Zinksalz* und alle andern genannten Salze beim Eintragen der krystallisirten Säure in eine mit Ammoniak versetzte Lösung des betreffenden Metallsalzes dargestellt. — Die Säure giebt mit Alkalien eine sehr empfindliche Reaction, die sich durch Blaufärbung der gelben Verbindung kenntlich macht. 1 Thl. Ammoniak in 40 bis 50 Tausend Thl. Wasser kann durch Fliefspapier, das mit einer verdünnten alkoholischen Lösung der Säure getränkt ist, noch nachgewiesen werden. Uebrigens bewirken concentrirte Säuren eine ähnliche Farbenänderung, während das Reagenspapier durch verdünnte Säuren unverändert bleibt. — Die *Diacetyleupittonsäure* $C_{25}H_{24}(C_2H_3O)_2O_9$ wird am schnellsten und reichlichsten erhalten, wenn man eupittons. Natrium mit Essigsäureanhydrid behandelt; bei Gegenwart von Alkohol erfolgt die Umwandlung schon in der Kälte. In Lösungsmitteln verhält sich die Acetylverbindung ähnlich der Eupittonsäure. Eigenthümlich ist der bittere Geschmack der Alkohollösung. Aus Alkohol umkrystallisirt erhält man sie in schönen, oft wohl ausgebildeten gelben Nadeln, welche unter Zersetzung bei etwa 265^0 schmelzen, indem violette Dämpfe entwickelt werden. Die Verbindung wird leicht von Ammoniak, schwer durch Magnesia zerlegt. Neben der krystallisirten Acetylverbindung entsteht bald in gröfserer, bald in kleinerer Menge, namentlich beim Kochen von Eupittonsäure mit Essigsäureanhydrid, eine *amorphe*, in Wasser unlösliche, in Alkohol, Aether und Eisessig lösliche *Acetylverbindung*. Sie ist in Natronlauge und Ammoniak löslich und wird aus diesen Lösungen durch Salzsäure wieder gefällt. In concentrirter Schwefelsäure ist sie mit blauer Farbe löslich und scheidet sich auf Zusatz von Wasser wieder unverändert aus. Eine dieser amorphen Acetylverbindung entsprechende Substanz wird bei der Einwirkung von Benzoylchlorid auf Eupittonsäure erhalten; hingegen entsteht beim Erhitzen von eupittons. Natrium mit Benzoësäureanhydrid die *Dibenzoyleupittonsäure* $C_{25}H_{24}(C_7H_5O)_2O_9$, welche beim Behandeln der Schmelze mit Alkohol als ein gelbes Pulver zurückbleibt. Sie ist fast unlöslich in Alkohol, löst sich aber leicht in Chloroform und wird auf Zusatz von Alkohol zu der

Chloroformlösung in kleinen goldgelben, bei 232° schmelzenden Nadeln erhalten. — Der *Methyläther* der *Eupittonsäure* $C_{25}H_{24}(CH_3)_2O_9$ entsteht leicht beim drei- bis vierstündigen Digeriren von eupittons. Natrium mit einem Ueberschufs von Jodmethyl im geschlossenen Rohr bei 100°. Der nach dem Verdampfen des Jodmethyls bleibende Rückstand wird durch Waschen mit Wasser von Jodnatrium und etwa unangegriffen gebliebenem eupittons. Natrium befreit und bildet nach mehrmaligem Umkrystallisiren aus Alkohol goldgelbe, bei 242° schmelzende Nadeln. — Der auf analoge Weise dargestellte *Aethyläther der Eupittonsäure* schmilzt bei 201 bis 202°. — Chlor wirkt auf Eupittonsäure ein, Brom liefert in essigsaurer Lösung einen krystallinischen Niederschlag, der ein Additionsproduct zu sein scheint, weil er schon bei gewöhnlicher Temperatur in Brom und Eupittonsäure zerfällt. Jod erzeugt in essigsaurer Lösung braune glänzende Prismen eines *Additionsproducts* von der Formel $C_{25}H_{26}O_9J_4$, welches beim Erhitzen unter Entwicklung von Joddämpfen verkohlt. Durch starke Säuren und Alkalien wird Eupittonsäure zurückgebildet. Wird die alkoholische Lösung mit schwefliger Säure vermischt, so wird unter Bildung von Jodwasserstoffsäure und Schwefelsäure Eupittonsäure in Freiheit gesetzt; erhitzt man jedoch jetzt die Flüssigkeit, so wird augenblicklich die Jodverbindung zurückgebildet, indem sich jetzt Jodwasserstoff und schweflige Säure zu Schwefel, Wasser und Jod umsetzen, welches letztere sich wieder mit der Eupittonsäure vereinigt. — Beim Erhitzen der Eupittonsäure mit Wasser auf 260 bis 270° wurde Pyrogallussäuredimethyläther und eine in feinen Nadeln krystallisirende Substanz erhalten. Der Dimethyläther der Methylpyrogallussäure war nicht entstanden. — Das mit Ammoniak aus Eupittonsäure erhaltene *Triamin* $C_{25}H_{31}N_3O_7$ wird nach Martius von Wolle direct nur schwer, von geschwefelter Wolle hingegen leicht aufgenommen. Baumwolle mufs, um den Farbstoff aufzunehmen, mit Tannin gebeizt werden. Seide wird in weinsaurer Lösung gefärbt. Durch Kochen mit Anilin wird der Farbstoff nicht verändert; wird er einige Zeit mit Wasser auf 250° erhitzt, so entsteht eine ammoniakalische Lösung von

Eupittonsäure, ferner Pyrogallussäuredimethyläther und eine krystallinische, nicht näher untersuchte Substanz.

Nach den Untersuchungen von A. W. Hofmann unterliegt es keinem Zweifel, dafs der *Eupittonsäure* die Constitutionsformel: $[(OCH_3)_2OH]C_6H_2$-$C\equiv[C_6H_2(OCH_3)_2OH]C_6H_2[(OCH_3)_2O$-$]$ zukommt. Demnach müfste das Triamin $C_{25}H_{31}N_3O_7$ als $C.OH\equiv[C_6H_2(OCH_3)_2NH_2]_3$ aufgefafst werden. — Bei der Oxydation einer Mischung von Pyrogallussäurediäthyläther mit Methylpyrogallussäuredimethyläther entsteht eine der Eupittonsäure ganz analoge Verbindung nach der Gleichung: $2\,C_{10}H_{14}O_3 + C_9H_{12}O_3 = C_{29}H_{34}O_9 + 3\,H_2$. Dieselbe ist eine *zweifach methoxylirte, vierfach äthoxylirte Rosolsäure* $C_{29}H_{34}O_9 = [C_6H_2(OCH_3)_2(OH)C_6H_2(OC_2H_5)_2OH]$=$C$=$[C_6H_2(OC_2H_5)_2O$-$]$ oder $[C_6H_2(OC_2H_5)_2OH]_2$=C=$[C_6H_2(OCH_3)_2O$-$]$. Vor der Eupittonsäure zeichnet sie sich durch ihre Löslichkeit in Aether und die noch leichtere Zersetzbarkeit der Ammoniakverbindung aus, sowie durch die Abneigung aus Alkohol in Krystallen anzuschiefsen. Beim Erhitzen mit alkoholischem Ammoniak auf 150 bis 160° liefert sie eine Base, die wahrscheinlich ein *zweifach methoxylirtes, vierfach äthoxylirtes Pararosanilin ist.*

H. Schmidt und G. Schultz (1) haben die bis jetzt vorliegenden Untersuchungen über *Diphenole* (2) einer eingehenden Revision unterworfen und sind dadurch zur Ueberzeugung gekommen, dafs aufser den von Barth und Schreder erhaltenen *α*- und *β-Diphenolen* nur noch zwei andere, γ- und δ-Diphenol, existiren. *γ-Diphenol* erhält man nach Griefs durch Versetzen einer Lösung von Benzidinsalz mit einer solchen von Kaliumnitrit oder Erwärmen des schwefels. *Tetraazodiphenyls* (3) aus Benzidin mit Wasser zum Kochen. Es wird durch Umkrystallisiren und nachherige Destillation gereinigt und bildet sodann

(1) Ber. 1879, 490; Inauguraldissertation von Schmidt, Strafsburg 1879. — (2) Griefs, JB. f. 1866, 461; Barth, JB f. 1870, 539; Engelhardt und Latschinoff, JB. f. 1871, 457; Lincke, JB. f. 1873, 438; Barth und Schreder, JB. f. 1878, 588; Schmidt und Schultz, JB. f. 1878, 475. — (3) JB. f. 1866, 461.

weifse glänzende Blättchen oder büschelförmig gruppirte Nadeln, die in Wasser und Benzol schwer, in Alkohol und Aether leicht löslich sind, bei 272° unter vorhergehender Bräunung schmelzen und über 360° sieden. Durch concentrirte Schwefelsäure unter Hinzufügung von wenig Untersalpetersäure färbt es sich schön blau, durch Chlorkalklösung vorübergehend violett, im letzteren Falle fällt später ein weifses Substitutionsproduct. Durch Kochen mit Essigsäureanhydrid wird es in eine zwischen 159 und 160° schmelzende, in Alkohol und Eisessig leicht lösliche *Diacetylverbindung* übergeführt. — Das aus Diphenyldisulfosäure durch Kali dargestellte *Diphenol* ist mit dem γ-Diphenol in jeder Beziehung identisch und zeigt auch dieselbe Molekulargröfse; mit Phosphorpentachlorid destillirt liefert es neben dem von Döbner(1) beschriebenen, bei 179° schmelzenden Chlorid verschiedene andere Producte, von denen noch eine bei 126° schmelzende chlorhaltige Substanz und ein bei 148° schmelzendes Dichlordiphenyl $Cl-C_6H_4-C_6H_4-Cl$ rein abgeschieden werden konnten. Letzteres st identisch mit dem von Griefs (2) aus Tetraazodiphenylplatinchlorid erhaltenen *p-Dichlordiphenyl*, welches auch von Kramers (3) neuerdings aus Diphenyl durch Chlor dargestellt wurde und das nach Letzterem den Siedepunkt 315 bis 319° besitzt. Durch rauchende Salpetersäure wird es in *p-Dichlordinitrodiphenyl* übergeführt, eine aus heifsem Alkohol in kleinen Nadeln, aus Benzol in langen prismatischen, etwas gelblich gefärbten, bei 140° schmelzenden Formen krystallisirende Substanz. Dieselben Chlorproducte, die aus γ-Diphenol mit Phosphorpentachlorid aus Diphenyldisulfosäure entstehen, bilden sich auch aus dem aus Benzidin; indessen ist das bei 179° schmelzende Chlorid nicht, wie Döbner annimmt, ein Dichlorid, sondern *Pentachlordiphenyl* $C_{12}H_5Cl_5$, wodurch unter Berücksichtigung des Erwähnten die Identität der *Diphenole* aus Benzidin und Diphenyldisulfosäure (γ-Diphenol) ausgesprochen werden kann. Dieses *γ-Diphenol* entsteht aufserdem durch Destillation der

(1) JB. f. 1876, 677. — (2) JB. f. 1866, 461. — (3) JB. f. 1877, 415.

Dioxyphenylbenzoësäure mit Kalk, welche auf folgende Weise dargestellt wurde. Man behandelt *Diphenylenketon* (1) mit Schwefelsäure bei 250 bis 260°, wodurch *Diphenylenketondisulfosäure* entsteht, deren *Calciumsalz* $CO=(C_6H_3 . SO_3)_2=Ca$, aus concentrirter wässeriger Lösung durch Alkohol gefällt, ein gelbes amorphes Pulver bildet. Dieses trägt man nach der Verwandlung in das Kaliumsalz in schmelzendes Aetzkali ein zur Ueberführung in die Dioxysäure, welche letztere mittelst Ansäuern der Schmelze durch Schwefelsäure, Ausziehen mit Aether und Umkrystallisiren aus heifsem Alkohol rein gewonnen werden kann. Diese *Dioxyphenylbenzoësäure* $OH_{[4]}C_6H_{4[1]}C_6H_3 . COOH_{[2]}OH_{[4]}$ ist in Wasser schwierig, in heifsem Alkohol leicht löslich und bildet bei 270° schmelzende harte, etwas bräunlich gefärbte Krystalle. — *δ-Diphenol* (2), dessen Schmelzpunkt früher zu 156 bis 158° angegeben wurde, schmilzt nach neueren Untersuchungen bei 161° und siedet bei 342°, seine *Acetylverbindung* $C_{12}H_8(OC_2H_3O)_2$ krystallisirt in glänzenden, bei 94° schmelzenden Blättchen. Der von Lincke (3) erhaltene Körper ist damit identisch.

Nach G. Magatti (4) geht das *γ-Diphenol* (5) mit Kaliumdichromat in Eisessig in eine amorphe Substanz über, welche von Schwefelsäure mit prachtvoll kornblumenblauer Farbe gelöst wird.

L. Barth und J. Schreder (6) haben Ihre (7) Untersuchungen über *Diphenole* auch an anderer Stelle mitgetheilt.

A. Baeyer (8) hat durch eine Untersuchung der Muttersubstanz des Phenolphtaleïns (9), des von Friedel und Crafts entdeckten *Phtalophenons* (10) nachgewiesen, dafs dem *Phenolphtaleïn* (und wohl den Phtaleïnen überhaupt) die bisher angenommene Formel $C_6H_4=(CO . C_6H_4 . OH)_2$ nicht zukommt, sondern dafs es ein Derivat des *Triphenylmethans* ist. Zunächst hat Er den Zusammenhang zwischen dem Phenolphtaleïn und Phtalophenon

(1) JB. f. 1872, 431. — (2) JB. f. 1878, 475. — (3) JB. f. 1873, 438. — (4) Ber. 1879, 1863. — (5) Vgl. H. Schmidt und G. Schultz in diesem Bericht. — (6) J. pr. Chem. [2] 19, 22. — (7) JB. f. 1878, 588. — (8) Ber. 1879, 642. — (9) JB. f. 1876, 432. — (10) JB. f. 1877, 321.

nachgewiesen. Letzteres geht beim Behandeln mit rauchender Salpetersäure in das Gemenge zweier von Ihm nicht getrennter Dinitrokörper über, welches bei der Reduction mit Zinn und Salzsäure das Gemisch zweier *Diamidophtalophenone* liefert. Von den letzteren scheidet sich zuerst das bei 179 bis 180° schmelzende, in diamantglänzenden dicken Tafeln ab, während beim weiteren Eindampfen Krystallkrusten einer bei 205° schmelzenden isomeren Diamidoverbindung in geringerer Menge erhalten werden. Die bei 179 bis 180° schmelzende Base löst sich in Salzsäure farblos, in Essigsäure dagegen mit rothvioletter Farbe. Mit Holzgeist und Salzsäure erhitzt liefert sie eine grüne Substanz. Salpetrige Säure verwandelt die Base unter Gasentwicklung in Phenolphtaleïn, so dafs letzteres als ein Dioxyphtalophenon zu betrachten ist. — Beim Kochen mit alkoholischer Natronlösung unter Zusatz von Zinkstaub wird das Phtalophenon in die bei 155 bis 157° schmelzende, aus Alkohol in Nadeln krystallisirende *Triphenylmethancarbonsäure* $HC[(C_6H_5)_2C_6H_4COOH]$ verwandelt, welche beim Schmelzen mit Barythydrat in Triphenylmethan übergeht. Dem Phtalophenon kommt daher die Formel $C_6H_4=[-CO.O-C(C_6H_5)_2-]$ zu, und ist dasselbe als *Diphenylphtalid* (1) zu betrachten. Für das Phenolphtaleïn und die mit ihm in Zusammenhang stehenden Körper ergeben sich aber folgende Formeln : $(C_6H_4OH)_2=C=(-C_6H_4.CO-O-)$ *(Phenolphtaleïn)*, $HC\equiv[(C_6H_4OH)_2C_6H_4COOH]$ *(Phenolphtalin)*, $HC\equiv[(C_6H_4OH)_2C_6H_4CH_2OH]$ *(Phenolphtalol)*, $HC\equiv[(C_6H_4OH)C_6H_3(OH)CO-C_6H_4]$ *(Phenolphtalidin)* und $OH-C\equiv[(C_6H_4OH)C_6H_3(OH)-CO-C_6H_4]$ *(Phenolphtalideïn)*.

G. Fraude (2) stellte das *Phtaleïn des o-Kresols* und einige Derivate desselben dar. Um den Körper zu erhalten, werden 2 Thl. o-Kresol (aus o-Toluidin), 3 Thl. Phtalsäureanhydrid und 2 Thl. Zinntetrachlorid 8 bis 10 Stunden auf 120° erhitzt. Die Schmelze wird durch überhitzten Wasserdampf von unzersetztem Kresol befreit und in Natronlauge gelöst, aus der unfiltrirten Lösung mit Salzsäure gefällt, nochmals in Natron-

(1) Vgl. Hessert, JB. f. 1878, 624 — (2) Ber. 1879, 238.

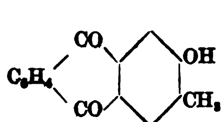
lauge gelöst, filtrirt und wiederum mit Salzsäure gefällt. Nach dem Auswaschen und Trocknen löst man in Alkohol, kocht längere Zeit mit Kohle und läfst die filtrirte Lösung in sehr viel Wasser tröpfeln. Nach längerem Stehen setzt sich das Phtaleïn in fleischroth gefärbten Krystallkrusten ab. Es ist leicht löslich in Alkohol, Aether, Eisessig, schwer löslich in Benzol. In Alkalien löst es sich mit violetter Farbe. Es schmilzt bei 213 bis 214° und geht beim längeren Erhitzen für sich oder mit *Phtalsäureanhydrid* und einem grofsen Ueberschufs von Schwefelsäure auf 160° in Anthrachinonderivate (s. u.) über. — *Diacetyl-o-kresolphtaleïn* $C_{22}H_{16}O_4(C_2H_3O)_2$ wird erhalten durch mehrstündiges Kochen des Phtaleïns mit überschüssigem Essigsäureanhydrid. Die Flüssigkeit wird mit dem 5- bis 6-fachen Volum Alkohol verdünnt und in Wasser gegossen. Die Acetverbindung scheidet sich in blendend weifsen amorphen Massen aus, die nicht krystallisirt erhalten werden konnten. Leicht löslich in Weingeist, Aether und Aceton; es schmilzt bei 73 bis 75°. — *Dibenzoyl-o-kresolphtaleïn* $C_{22}H_{16}O_4(C_7H_5O)_2$ bildet sich, wenn Phtaleïn längere Zeit mit Benzoylchlorid gekocht wird. Die Flüssigkeit wird in Wasser gegossen und das sich ausscheidende Product mit Wasser ausgekocht und mit verdünnter Sodalösung 24 Stunden stehen gelassen. Das getrocknete Rohproduct, aus Benzol mehrmals umkrystallisirt, liefert glänzende kleine Prismen, welche an der Luft unter Verlust von Benzol verwittern. Es schmilzt bei 195 bis 196°. — Brom in geringer Menge angewandt führt das Phtaleïn in *Dibromkresolphtaleïn* über; ein grofser Ueberschufs von Brom hingegen spaltet einen Kresolrest als Bromkresol ab und erzeugt *Monobrommono-o-kresolphtaleïn*. Um das Dibromorthokresolphtaleïn $C_{22}H_{16}Br_2O_4$ zu gewinnen, löst man das Orthokresolphtaleïn in 10 Thl. Alkohol auf und tröpfelt allmählich 1 Thl. Brom hinzu. Der sich ausscheidende Krystallbrei wird vom Brom und etwas Bromkresol (s. o.) durch Wasserdampf befreit und durch häufiges Umkrystallisiren aus Alkohol gereinigt. Er löst sich in verdünnten, ätzenden und kohlens. Alkalien mit blauer Farbe und schmilzt bei 255°. Beim Er-

wärmen mit überschüssiger Schwefelsäure auf 150° wird er in *Monobrommethyloxyanthrachinon* verwandelt. — Das *Monobrom-mono-o-kresolphtaleïn* $C_6H_4[CO\text{-}C_6H_2Br(CH_3)OH(COOH)]$ erhält man, wenn man zu einer Lösung von 1 Thl. Phtaleïn in 10 Thl. Alkohol allmählich ein Gemisch von 6 Thl. Brom und 6 Thl. Eisessig bringt. Nach mehrtägigem Stehen wird der ausgeschiedene Krystallbrei abfiltrirt, abgesaugt und mit Aether gewaschen. Die fast weifsen kleinen prismatischen Krystalle werden mehrmals aus Alkohol umkrystallisirt. Der Körper löst sich farblos in verdünnten Alkalien. Durch Erwärmen mit überschüssiger concentrirter Schwefelsäure auf 130 bis 140° wird er glatt in *Methylbromoxyanthrachinon* übergeführt. Beim Schmelzen mit Pyrogallol oder Resorcin erhält man Körper, die sich mit dunkelrother Farbe in Natronlauge lösen, durch Zinkstaub in dieser Lösung reducirt werden und die Phtalidinreaction geben. Es schmilzt bei 228°. Das *Baryumsalz* bildet kleine, gelb gefärbte Krystalle. Wird dasselbe (3 Thl.) mit Phosphorpentachlorid (5 Thl.) zusammengerieben und 2 Stunden auf 120° erhitzt, so entsteht das bei 208° schmelzende *Brommonokresolphtaleïnchlorid* $C_{15}H_{10}O_3BrCl$, das in Aether löslich ist. — *Dinitro-o-kresolphtaleïn* entsteht, wenn man das Phtaleïn in einer Lösung von Schwefelsäure mit Salpetersäure behandelt, oder leichter, wenn man in eine ätherische Lösung des Phtaleïns salpetrige Säure einleitet. Es scheidet sich dann das Nitroproduct sofort in bei 240° schmelzenden Krystallen ab. Durch Natriumsulfhydrat wird es in eine Amidoverbindung verwandelt. — *o-Kresolphtalin* $C_{22}H_{20}O_4$ wird durch mehrstündiges Kochen einer alkalischen Phtaleïnlösung mit Zinkstaub erhalten. Man giefst nach dem Erkalten in verdünnte Salzsäure, filtrirt und löst das abgeschiedene Phtalin in Alkohol. Die alkoholische Lösung wird in viel Wasser gegossen und das sich allmählich flockig absetzende Phtalin aus verdünntem Alkohol umkrystallisirt. Es schmilzt bei 214 bis 215°. — *Dibrom-o-resolphtalin* $C_{22}H_{18}Br_2O_4$ entsteht durch Kochen einer alkalischen Lösung des Bromphtaleïns mit Zinkstaub, oder durch directe Bromirung des Phtalins. Man löst 1 Thl. Phtalin in 10 Thl. Alkohol und

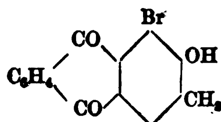
giebt langsam 1 Thl. Brom hinzu. Es schmilzt bei 236°. — *Diacetyl-o-Kresolphtalin* $C_{22}H_{18}O_4(C_2H_3O)_2$ wird erhalten durch Kochen des Phtalins mit einem geringen Ueberschufs von Essigsäureanhydrid. Man giefst in Wasser, extrahirt mit Aether, läfst die Lösung über Wasser werdampfen und krystallisirt das sich ausscheidende Rohproduct mehrmals aus Aceton um. Es bildet ein weifses, krystallinisches, bei 138 bis 140° schmelzendes Pulver. — *o-Kresolphtalidin* bildet sich, wenn das Phtalin mit concentrirter Schwefelsäure verrieben wird. Beim Eingiefsen der Schwefelsäurelösung in Wasser scheidet sich das Phtalidin in grüngelben amorphen Massen aus. Es ist leicht löslich in Alkohol und Aether, und zeigt die Lösung die charakteristische (1) schöne, grüne Fluorescenz. Eine alkalische Lösung des Phtalidins wird bei längerem Stehen an der Luft oxydirt. Durch Säuren wird das entstandene *o-Kresolphtalideïn* in rostfarbenen Flocken abgeschieden. Rascher gelingt die Ueberführung in das Phtalideïn mit Oxydationsmitteln. Die geringsten Mengen des Phtalideïns färben concentrirte Schwefelsäure tief violett. Wie oben erwähnt, geht das Orthokresolphtaleïn leicht in *Anthrachinonderivate* über. *Methyloxyanthrachinon* $C_{15}H_{10}O_3$ entsteht, wenn 2 Thl. Kresol, 3 Thl. Phtalsäureanhydrid und 100 Thl. concentrirter Schwefelsäure sehr langsam auf 160° erhitzt und längere Zeit bei dieser Temperatur erhalten werden. Die Lösung wird in Wasser gegossen, die sich ausscheidenden Flocken abfiltrirt und nach dem Trocknen mit Aether extrahirt. Nach dem Abdestilliren des Aethers wird das Rohproduct in Natronlauge gelöst und mit Salzsäure wieder gefällt. Durch Sublimation erhält man ein reines Präparat in goldgelb glänzenden Blättchen. Der Schmelzpunkt läfst sich nicht genau bestimmen. Es löst sich in Baryt- und Kalkwasser mit rothbrauner Farbe ohne Lake zu geben, analog dem gewöhnlichen Oxyanthrachinon. Es ist auch aus dem Phtaleïn selbst darstellbar. — *Brommethyloxyanthrachinon* $C_{15}H_9BrO_3$ bildet sich, wenn 4 Thl. Dibromphtaleïn, 1 Thl. Phtalsäureanhydrid und 100 Thl. con-

(1) JB. f. 1876, 485.

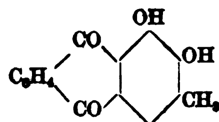
centrirter Schwefelsäure 5 bis 6 Stunden auf 150° erhitzt werden. Die Flüssigkeit wird in Wasser gegossen und die sich ausscheidenden Flocken ähnlich behandelt, wie es beim Methyloxyanthrachinon angegeben ist. Es schmilzt bei 205°. — *Methylalizarin* $C_{15}H_{10}O_4$ wird aus dem Methyloxyanthrachinon durch längeres Erhitzen mit überschüssigem Kali bei 200° erhalten. Man löst die Schmelze in Wasser und fällt durch Salzsäure unreines Alizarin, welches mit Aether extrahirt wird. Nach Verdampfen der ätherischen Lösung erhält man durch Sublimation ein reines Präparat in glänzenden, dunkelorangefarbenen Nadeln. Auf gleiche Weise wird es aus dem Monobrommethyloxyanthrachinon erhalten. Es schmilzt bei 250 bis 252° und ist mit dem von O. Fischer (1) dargestellten Körper identisch. — Da sowohl das Methyloxyanthrachinon als auch das Brommethyloxyanthrachinon, welche beide aus *Ortho*kresol entstehen, in *dasselbe* Methylalizarin übergehen, welches auch aus Methylanthracen (2) gebildet wird, so ergeben sich für die in Rede stehenden Verbindungen folgende Constitutionsformeln :



Methyloxyanthrachinon



Brommethyloxyanthrachinon



Methylalizarin.

Ph. de Clermont und J. Frommel (3) ließen, um zu entscheiden, ob die Bildung des *Aurins* der Einwirkung der Kohlensäure oder des Kohlenoxyds zuzuschreiben ist, sowohl Kohlensäure als auch Kohlenoxyd bei 250° unter Druck auf Phenol wirken, ohne jedoch den Farbstoff erhalten zu können. Hingegen lieferte ein Gemenge von Kohlenoxyd und Sauerstoff beträchtliche Mengen von Aurin. Letzterem soll die Formel $C_6H_4(OH)\cdot C_6H_4\text{-}CO\text{-}C_6H_4(OH)$ zukommen.

(1) JB. f. 1875, 501. — (2) Nietzki, JB. f. 1877, 655. — (3) Compt. rend. 89, 655; Ber. 1879, 1211 (Corresp.).

H. Schwarz (1) erhielt bei der Einwirkung von Chloroform und Aetznatron aus *Orcin* ein *Trimethylfluorescein*, dessen rothes *Natriumsalz* sich in Wasser zu einer durchsichtigen rothgelben Flüssigkeit, welche wie Fluoresceïn gelbgrün fluorescirt, auflöst.

C. Marchetti (2) hat einige Aether des α- und *β-Naphtols* dargestellt. *α-Naphtolmethyläther* $C_{10}H_7.O.CH_3$ ist eine farblose und geruchlose Flüssigkeit, welche bei 265 bis 266° siedet und bei — 10° noch nicht erstarrt. Er ist sehr leicht in Aether, Schwefelkohlenstoff und Chloroform, weniger in Alkohol und Methylalkohol löslich, unlöslich in Wasser. — *Brom-α-Naphtoläthyläther* $C_{10}H_6Br.O.C_2H_5$, aus α-Naphtoläthyläther und Brom dargestellt, bildet grofse, bei 48° schmelzende Prismen, welche nicht in Wasser, aber sehr leicht in Aether und Schwefelkohlenstoff löslich sind. — *β-Naphtolmethyläther* $C_{10}H_7.O.CH_3$ ist mit den Wasserdämpfen destillirbar und krystallisirt aus Aether in kleinen farblosen Blättchen, welche bei 70° schmelzen und bei 274° sieden. Er riecht nach Ananas und ist unlöslich in kaltem, kaum in heifsem Wasser, wenig löslich in Alkohol und Methylalkohol, aber sehr leicht in Aether, Schwefelkohlenstoff und Chloroform.

A. J. Smith (3) hat bei der Einwirkung von Brom auf *β-Naphtol* in Eisessig je nach der Menge des Broms ein *Monobrom-* oder *Tetrabrom-β-Naphtol* dargestellt. Das *Monobrom-β-Naphtol* bildet aus Eisessig lange, bei 84° schmelzende Nadeln, welche beim Erhitzen auf eine höhere Temperatur Bromwasserstoff abgeben; bei 250° mit Kali oder Natron erhitzt geht es in β-Naphtol über. Durch Kaliumpermanganat wird es in Phtalsäure verwandelt. — Tetrabrom-β-naphtol $C_{10}H_3Br_4.OH$ ist in Eisessig schwerer löslich als das Monobromderivat. Es ist in Benzol, Schwefelkohlenstoff und Alkalien löslich und schmilzt bei 156°; bei der Oxydation mit Kaliumpermanganat geht es in *Monobromphtalsäure* über, deren Anhydrid bei 125° schmilzt.

(1) Ber. 1879, 2183. — (2) Gazz. chim. ital. 9, 544. — (3) Chem. News 40, 87; Ber. 1879, 680; Chem. Soc. J. 35, 789.

Das Tetrabrom-β-naphtol besitzt daher die Constitution $C_4H_3Br\{C_6Br_{[1]}OH_{[2]}Br_{[3]}Br_{[4]}\}$.

C. Liebermann und O. Hörmann (1) haben durch Schmelzen der *Anthracenmonosulfosäure*, welche durch etwa $^1/_2$stündiges Erhitzen von anthrachinonmonosulfos. Natrium mit Jodwasserstoffsäure und Phosphor erhalten wird, mit Kali ein *Anthrol* dargestellt, welches nicht die Eigenschaften der von Lincke (2) gewonnenen Anthrole (α- und β-) besitzt. Auch die Anthracenmonosulfosäure besafs weder die Eigenschaften der α- noch der β-Säure (3) von Lincke. Das *anthracenmonosulfosaure Natrium* $C_{14}H_9.SO_3Na + 4H_2O$ ist ebenso wie das Kalium- und Ammoniumsalz ziemlich schwer in Wasser, besser in verdünntem Alkohol löslich und bildet kleine, glitzernde Schuppen. Das wasserfreie *Baryumsalz* und das mit 2 Mol. Wasser ausgeschiedene *Bleisalz* sind in Wasser fast unlöslich, das *Calciumsalz* ist etwas löslicher. — Die Sulfosäure wird erst bei sehr hoher Temperatur durch Kali zerlegt und geht in das *Anthrol* (4) über. Letzteres ist in verdünntem Alkohol und Aceton löslich und krystallisirt in fast farblosen Blättchen. Es löst sich nicht in kaltem Ammoniak, von Alkalilauge und Barytwasser wird es mit gelber Farbe und grüner Fluorescenz aufgenommen. Die alkoholische Lösung färbt sich mit Eisenchlorid nur etwas dunkler gelb, dagegen reducirt sie Silberlösung. Concentrirte Schwefelsäure giebt eine gelbe Lösung, die beim Erwärmen blau wird. Wenig Salpetersäure färbt eine Lösung von Oxyanthracen in Eisessig vorübergehend grün. In der Kalischmelze nimmt weder das Oxy- noch die bisher erforschten Dioxyanthracene ein Sauerstoffatom auf, wie es von den ihnen entsprechenden Anthrachinonen bekannt ist; es wird hierdurch klar, dafs bei letzteren der Grund der Sauerstoffaufnahme in der Anwesenheit der Chinongruppe zu suchen ist. — Das *Acetanthrol* $C_{14}H_9(O.C_2H_3O)$ ist schwer in kaltem Eisessig, leicht in Benzol löslich

(1) Ber. 1879, 589. — (2) JB. f. 1875, 449. — (3) JB. f. 1875, 652. — (4) Hiervon ist natürlich auch das isomere Anthranol verschieden, welcher anders constituirt ist (JB. f. 1876, 481).

und bildet farblose Blättchen, die bei 198° schmelzen; bei der Oxydation mit Chromsäure in Eisessig geht es in die bei 159° schmelzende Verbindung des Monooxyanthrachinons über. — *Anthroläthyläther* $C_{14}H_9 . O . C_2H_5$ bildet sich leicht, wenn man Anthrol mit überschüssiger Natronlauge und Jodäthyl einen Tag auf 120° erhitzt. Nach dem Verjagen des Jodäthyls bleibt ein in Alkali unlösliches rothes Harz, welches aus verdünntem Alkohol in fast farblosen Nadeln erhalten wird. Diese schmelzen bei 139 bis 140° und sieden fast unzersetzt; das Destillat erstarrt zu farblosen Blättchen. Von alkoholischem Ammoniak wird es bei 150° nicht angegriffen; Salpetersäure liefert ein in gelben Nadeln krystallisirendes *Nitroproduct*, das sich in Schwefelsäure mit rother Farbe löst.

C. Liebermann (1) hat jetzt auch die zweite, von Ihm α- genannte *Disulfosäure* des *Anthracens*, welche zum *Chrysazin* führt, näher untersucht. Die zum *Anthrarufin* führende Säure (2) bezeichnet Er als β-Disulfosäure. — Die Ausbeute an den reinen α- und β-Disulfosäuren überschreitet nicht 20 Proc. vom angewandten Anthracen; eine etwas höhere Temperatur (etwa 60°) ist für die Bildung der α-Säure am günstigten. Die Säuren wurden durch die Bleisalze von der überschüssigen Schwefelsäure, von einander aber mittelst der *Natriumsalze* getrennt. Von diesen ist das Natriumsalz der α-Säure in Wasser, namentlich aber in Sodalösung viel schwerer löslich als das isomere Salz und krystallisirt in citronengelben triklinen (Hirschwald) Nadeln oder Säulen, während das β-Salz sich erst bei viel weiterem Einengen der Mutterlauge in Form ledergelber, sehr kleiner Krystallblättchen abscheidet. Das α-Salz enthält 4 Mol., das β-Salz 3 Mol. Krystallwasser. Das *α-anthracendisulfos. Kalium* $C_{14}H_8(SO_3K)_2 + H_2O$ bildet schwach gelbliche, silberglänzende Schuppen. Das *α-anthracendisulfos. Calcium* $C_{14}H_8(SO_3)_2Ca + 5 H_2O$ ist in kochendem Wasser fast unlöslich und bildet weifse Nadeln; die isomere β-Verbindung ist viel löslicher und enthält $3 H_2O$. Ebenso

(1) Ber. 1879, 182. — (2) JB. f. 1878, 609.

verhalten sich in Betreff der Löslichkeit die *Blei-* und *Baryumsalze.* Das *α-anthracendisulfos. Baryum* $C_{14}H_6(SO_3)_2Ba + 4H_2O$ krystallisirt in weifsen schwerlöslichen Nadeln. — Die Kalischmelze dieser Sulfosäuren verlangt eine ziemlich hohe Temperatur. Bei ungenügendem Schmelzen bildet sich ein zwar durch Säuren fällbares, aber beim Auswaschen wieder in Lösung gehendes Zwischenproduct $C_{14}H_8.(OH)(SO_3H)$, dessen Bildung man vermeidet, wenn man die fünffache Menge des Natriumsalzes an Kali anwendet und die Schmelze bis zur Wiederverflüssigung der dickgewordenen Masse erhitzt. Obwohl sie hierbei fast schwarz wird, findet keine Verkohlung statt. Nach dem Erkalten wird die Schmelze nicht in Wasser gelöst, sondern in der Silberschale mit verdünnter Salzsäure übersättigt. Das Dioxyanthracen scheidet sich dabei in schweren hellgelben Flocken reichlich aus. — *α-Dioxyanthracen, Chrysazol* $C_{14}H_8(OH)_2$ ist zum Unterschiede von allen anderen Anthracenverbindungen ungemein leicht in kaltem Alkohol löslich; auf Zusatz von Wasser zu der gelben, lebhaft blau fluorescirenden Lösung scheidet es sich in flimmernden gelben Nädelchen ab. Bei Zusatz von Wasser zu einer kochenden, aus Alkohol und Eisessig bestehenden Lösung wird es in Form von Blättchen erhalten. Trocken ist die Substanz geschmacklos, ihre alkoholische Lösung verursacht Brennen auf der Zunge. Von Alkalien und Ammoniak wird es mit gelber Farbe aufgenommen. Diese Lösungen werden an der Luft grün und setzen allmählich schwarze Häute ab. Die alkoholische Lösung giebt mit Eisenchlorid oder Bromwasser eine schön blaugrüne Farbenreaction, Wasser fällt dann grüne Flocken. Die ammoniakalische Lösung giebt mit Bleizuckerlösung einen orangefarbenen Niederschlag. — *Diacetylchrysazol* $C_{14}H_8(O.C_2H_3O)_2$ mit essigsaurem Natrium und Essigsäureanhydrid dargestellt krystallisirt aus einem Gemisch von Eisessig und Alkohol in silberglänzenden Blättchen oder Nadeln, die bei 184° schmelzen; das isomere *Acetylrufol* (1) schmilzt

(1) Liebermann schlägt vor, die Dioxyanthracene nach den Dioxyanthrachinonen mit gleicher Hydroxylstellung, in die sie überführbar sind,

bei 197 bis 199°. — Bei der Oxydation mit Chromsäure in Eisessig bei gelinder Wärme geht es in *Diacetylchrysazin* $C_{14}H_6O_2(O.C_2H_3O)_2$ über, das aus Eisessig oder Alkohol, in dem es schwer löslich ist, in gelben Nadeln oder äufserst dünnen und langgestreckten, bei 227 bis 231° schmelzenden Blättchen krystallisirt. Das Diacetylchrysazin wird beim Kochen mit Kali in *Chrysazin* verwandelt, das durch Fällen der gelbrothen Lösung mit Säuren in braunen Flocken gewonnen wird und durch Sublimation in rothen Nadeln erhalten werden kann. Aus Alkohol krystallisirt es in gelbrothen Nadeln oder in gelben, bei 191 bis 192° schmelzenden Blättchen. Alkalien lösen es mit gelbrother Farbe, Carbonatlösungen nur beim Erwärmen; das Kalk-, Baryt- und Bleisalz sind unlöslich. Die gelbrothe Lösung in concentrirter Schwefelsäure zeigt zwei verwaschene Absorptionsstreifen, im Grün und zwischen Grün und Blau. Anthrarufin hingegen zeigt einen sehr scharfen Streifen in Gelb. Das Chrysazin wurde aufserdem in Chrysamminsäure (1) übergeführt, mit der aus Aloë entstehenden Säure verglichen und identisch gefunden. *Tetranitrochrysazinkalium* $C_{14}H_2(NO_2)_4O_4K_2$ ist lufttrocken wasserfrei. *Tetranitrochrysazinmagnesium* $C_{14}H_2(NO_2)_4O_4Mg + 5H_2O$ bildet prachtvoll roth-goldglänzende, äufsert dünne Krystallblättchen. — Das Anthrarufin geht beim Kochen mit Salpetersäure ebenfalls in eine Tetranitroverbindung über, die aus Salpetersäure in gelben, sehr kleinen Blättchen krystallisirt. — *Tetranitroanthrarufinkalium* $C_{14}H_2(NO_2)_4O_4K_2 + H_2O$ krystallisirt in braunen, metallglänzenden, schwerlöslichen mikroskopischen Säulchen. *Tetranitroanthrarufinmagnesium* $C_{14}H_2(NO_2)_4O_4Mg + 6H_2O$ bildet grüne, metallglänzende, schwer lösliche Nadeln. *Tetranitroanthrarufinnatrium* $C_{14}H_2(NO_2)_4O_4Na_2 + 4H_2O$. krystallisirt in dunkelgrün cantharidenglänzenden Nadeln.

E. Schunck und H. Römer (2) haben die von Perkin (3) und Rosenstiehl (4) dargestellten *Nitroalizarine* $C_{14}H_7(NO_2)_1O_4$

unter Anfügung der Endsilbe „ol" zu benennen. Die Vorsilbe „anthra", wie z. B. in Anthrarufin, wird fortgelassen. — (1) JB. f. 1875, 454; f. 1876, 459; f. 1878, 610. — (2) Ber. 1879, 583. — (3) JB. f. 1876, 459; f. 1877, 586. — (4) JB. f. 1876, 459; f. 1878, 667.

verglichen und Rosenstiehl's Angabe, dafs sie verschieden sind, bestätigt. Sie bezeichnen das Perkin'sche als *α-Nitroalizarin,* das Isomere, das den Hauptbestandtheil des *„Alizarinorange“* ausmacht, als *β-Nitroalizarin.* — Das β-Nitroalizarin kann auch direct aus Alizarin und Salpetersäure (1) dargestellt werden, wenn man 1 Thl. fein gepulvertes, reines trockenes Alizarin in 10 Thl. Eisessig suspendirt und nach und nach mit 0,7 Thl. Salpetersäure von 42° Beaumé versetzt. Man erwärmt entweder so lange, bis eine herausgenommene Probe nicht mehr das Spectrum des Alizarins zeigt, oder krystallisirt den entstandenen gelben Krystallbrei aus Kalilauge um, wobei das Alizarin in der Mutterlauge bleibt. Das so erhaltene Kalisalz des Nitroalizarins wird durch Salzsäure zersetzt und das Product aus Eisessig umkrystallisirt; man erhält so das Nitroalizarin in langen, lebhaft glänzenden, orangegelben Nadeln, oder zuweilen auch in Blättchen. Es schmilzt bei 244° und sublimirt in gelben Blättchen unter theilweiser Verkohlung. Aus Benzol krystallisirt es immer in Blättchen, aus Chloroform in Nadeln, aus Eisessig oder Alkohol in Nadeln oder Blättchen. Die Lösungen besitzen alle eine gelbe Farbe und zeigen keine Absorptionsbänder, nur eine Verdunkelung des Spectrums. Das Kali- und Natronsalz lösen sich in Wasser mit purpurrother Farbe, die Lösung zeigt zwei Bänder, bedeutend weiter entfernt vom Roth und nicht so scharf als die des Alizarins. In stärkerer Kalilauge und Natronlauge ist das Nitroalizarin nur beim Kochen löslich. In verdünntem kohlensauren Natron und Ammoniak ist es mit etwas rötherer Farbe löslich als in Kalilauge; in stärkerer Sodalösung und starkem Ammoniak ist es schwer löslich. Die Lösungen zeigen dieselben Bänder. Von concentrirter Schwefelsäure wird es mit goldgelber Farbe aufgenommen. Sehr verdünnte Lösungen zeigen verwaschene Streifen an der Grenze des Grün und Blau. Baryt- und Kalklack sind braunroth gefärbt und unlöslich, ersterer ist etwas dunkler gefärbt. Alkoholisches Bleiacetat giebt einen rothen Niederschlag,

(1) So von Caro zuerst erhalten, Ber. 1879, 1008.

der beim Kochen etwas löslich ist. Alkoholisches Kupferacetat giebt eine rothe Färbung. Es ist ein kräftiger Farbstoff, der Thonerdebeizen orange, Eisenbeizen matt röthlichviolett färbt. Rohes Alizarin (Handelswaare) lieferte aufser dem β-Nitroalizarin noch eine in gelbbraunen Nadeln (Schmelzpunkt 295°) krystallisirende Substanz. — Das aus Diacetylalizarin entstehende (Perkin'sche) α-*Nitroalizarin* ist in Alkohol und Eisessig schwerer löslich, als die isomere Verbindung, schmilzt bei 194 bis 196° und sublimirt unter starker Verkohlung. In Kalilauge ist es leichter löslich als die β-Verbindung; nach längerem Stehen jedoch scheiden sich lange nadelförmige, dunkelblauviolett gefärbte Nadeln ab, welche das Kalisalz darstellen. Die zwei Absorptionsbänder, welche die alkalische Lösung zeigt, sind nur sehr wenig weiter vom Roth entfernt, als die des Alizarins. Die Lösungen in Soda und Ammoniak haben eine mehr rothviolette Farbe, als die in Kalilauge. Der blauviolette Barytlack und der rothviolette Kalklack sind in Wasser unlöslich. Alkoholisches Kupferacetat giebt eine rothe Färbung, alkoholisches Bleiacetat eine blutrothe Lösung, aus der sich beim Kochen ein rother Niederschlag abscheidet. Von concentrirter Schwefelsäure wird das α-Nitroalizarin mit tief goldgelber Farbe gelöst; Absorption findet bei dieser Lösung im blauen Theil des Spectrums statt. — Neben dem α-Nitroalizarin entsteht öfters noch ein orangerother und aufserdem ein bei 282° unter starker Gasentwicklung schmelzender Körper. — Das β-Nitroalizarin geht mit Essigsäureanhydrid in ein *Nitrodiacetylalizarin* $C_{14}H_5(NO_2)(O.C_2H_3O)_2.O_2$ über, welches ohne Zersetzung zu erleiden aus Benzol und dann auch aus Alkohol und Eisessig krystallisirt werden kann und lange gelbe, bei 218° schmelzende Nadeln bildet. In Sodalösung ist es unlöslich. — Bei der Reduction — am besten mit Schwefelammonium — geht das β-Nitroalizarin in β-*Amidoalizarin* über, welches schwer in Alkohol, besser in Eisessig löslich ist und daraus in metallisch glänzenden, tiefrothen, über 300° schmelzenden Prismen krystallisirt. Es sublimirt in rothen Nadeln unter Zersetzung. Von Schwefelsäure wird es mit tief gelber Farbe aufgenommen. In Salzsäure ist

es mit gelber Farbe löslich und liefert auf Wasserzusatz ein gelbes, durch Waschen mit Wasser zersetzliches Salz. Von Soda und Ammoniak wird es mit braunrother Farbe aufgenommen. In Kalilauge ist es mit blauer Farbe löslich; diese Lösung zeigt anfangs keine, später zwei Bänder, während sie zuerst violett, dann farblos wird. Thonerdebeizen sind mattroth, Eisenbeizen mattgrau gefärbt.

C. Gräbe (1) hat Seine (2) Untersuchungen über das *Alizarinblau* fortgesetzt und findet durch die Analysen der Salze und Aether (3) die frühere von Ihm aufgestellte empirische Formel $C_{17}H_9NO_4$ bestätigt. Durch Oxydation geht es leicht und glatt in *Phtalsäure* über. Die durch Destillation mit Zinkstaub entstehende (tertiäre) Base bezeichnet Er als *Anthrachinolin*. Dieselbe wird bei der Oxydation in einen *chinonartigen Körper* $C_{14}H_9NO_2$ verwandelt, welcher gegen Zinkstaub und Natronlauge sich wie Anthrachinon verhält. — Aus dem Gesammtverhalten des Alizarinblaus folgt, dafs es zwei Hydroxylgruppen und zwei Ketongruppen enthält. Da nun dasjenige Nitroalizarin (das von Rosenstiehl (4) und Caro (5) entdeckte), welches zur Blaufabrikation benutzt wird, bei der Oxydation Phtalsäure liefert und das isomere Perkin'sche (6) Nitroalizarin in Purpurin (1. 2. 4) verwandelt werden kann, so mufs dem Alizarinblau die Constitutionsformel $C_6H_4{=}(CO)_2{=}C_6[(CH{=}CH{-}CH)_{[1]}{=}N_{[2]}(OH)_{[3]}OH_{[4]}]$ zukommen. Hieraus ergiebt sich für das Anthrachinolin die Formel $C_6H_4{=}(CH)_2{=}C_6H_2[(CH{=}CH{-}CH)_{[1]}{=}N_{[2]}]$.

H. Morton (7) einerseits und J. Auerbach (8) andererseits liefern Beiträge zu der Geschichte des *Anthra-*, *Iso-* und *Flavopurpurins*, auf welche verwiesen wird.

(1) Ber. 1879, 1416. — (2) JB. f. 1878, 605. — (3) Vgl. hierüber im folgenden JB. — (4) JB. f. 1876, 459. — (5) JB. f. 1878, 1190. — (6) JB. f. 1877, 586; vgl. E. Schunck und H. Römer: α- und β-Nitroalizarin in diesem JB. S. 547. — (7) Chem. News **39**, 255; Monit. scientif. [3] **9**, 872. — (8) Chem. News **40**, 55; Monit. scientif. [3] **9**, 1225.

Aldehyde der Fettreihe.

R. Schiff (1) fand, dafs bei Einwirkung von *Aldehydammoniak* auf *Acroleïn* sich *Acroleïnammoniak* und Aldehyd bilden. — Wirkt *Valeraldehyd* auf eine Chloroformlösung von Aldehydammoniak, so kann man das ausgeschiedene Wasser (2 Mol.) direct messen; das Hauptproduct sind zwischen 200 und 220° siedende flüssige Basen.

A. Lieben und S. Zeisel (2) erhielten durch Einwirkung von *Natriumacetat*lösung auf *Propionaldehyd* ein dem Crotonaldehyd polymeres Condensationsproduct $C_6H_{10}O$, welches aus einer stechend riechenden, bei 137° siedenden Flüssigkeit bestand. Wie der *Crotonaldehyd* verbindet sich dasselbe mit Brom und diese Bromadditionsproducte liefern, ebenso wie die Aldehyde selbst, mit Natriumdisulfit krystallinische Verbindungen. Durch *nascirenden Wasserstoff* werden unter nicht näher angegebenen Bedingungen beide Aldehyde in constant siedende Alkoholgemenge verwandelt; diese Gemenge bestehen aus einem gesättigten Alkohol, der vorwiegend sich bildet, und aus einem ungesättigten; ersterer ist bei Crotonaldehyd normaler *Butylalkohol*. — Aus *Acetaldehyd* und *Propionaldehyd* wurde ein von beiden abstammendes Condensationsproduct erhalten, dem wahrscheinlich die Formel C_5H_8O zukommt.

Nach D. Tommasi (3) werden wässerige *Chloral*lösungen durch *Zink* oder *Cadmium* nur wenig, durch *Zink* und *Kupfer* etwas reichlicher zersetzt und viel weiter geht die Reduction, wenn man Lösungen von Kupfersulfat oder Kupferacetat zufügt; hierbei wird durch eine gewisse Quantität Zink mehr Chloral reducirt, wie durch die äquivalente Menge Cadmium, und ferner ist für die gleiche Menge ausgeschiedenen Kupfers die Quantität des reducirten Chlorals gröfser bei Anwendung von Kupfersulfat als wie bei Anwendung von Kupferacetat. Diese eigenthümlichen Erscheinungen sollen ihren Grund in concomitirenden

(1) Ber. 1879, 297 (Corresp.). — (2) Ber. 1879, 570. — (3) Ber. 1879, 137 (Corresp.).

exothermischen Reactionen haben und darin, daſs die bei Zersetzung des Kupfersalzes frei werdende Wärme der Menge des zersetzten Chlorals proportional sei.

R. Schiff und S. Speciale (1) fanden, daſs *Chloralammoniak* und *Cyankalium* (gleiche Mol.) in alkoholischer Masse unter Bildung von Cyanwasserstoff, Chlorkalium und *Dichloracëtamid* aufeinander einwirken. Das letztere bildet weiſse Krystalle, die sich in Aether, Alkohol und warmem Wasser leicht lösen und welche bei 97° schmelzen. Mit Chloral vereinigt sich diese Verbindung zu *Chloraldichloracetamid* $CCl_3CH(OH)(NHCOCHCl_2)$; dieses schmilzt bei 105°, ist in Alkohol und Aether löslich und krystallisirt aus Wasser in groſsen Prismen. Von Cyankalium (1 Mol.) wird *Chloralacetamid* in alkoholischer Lösung unter Blausäureentwicklung und indem Chlorkalium und Kaliumacetat entstehen, in eine Verbindung $C_{14}H_{18}Cl_8N_4O_5$ übergeführt, welche bei 120° schmilzt, bei 119° wieder erstarrt und die sich in Aether, Alkohol und warmem Wasser leicht löst. Dieselben vermuthen für letztere folgende Constitution: $2\ CHCl_2\text{-}C{\equiv}(=N.CO.CHCl_2,\ C_2H_3O.NH\text{-}) + C_2H_5OH$; die Verbindung giebt zwar die Jodoformreaction, doch wird sie auch durch längeres Kochen mit Wasser nicht zersetzt. — *Chloraldichloracetamid* und *Cyankalium* setzen sich in alkoholischer Lösung zu Kaliumchlorid, Kaliumdichloracetat und Dichloracetamid um. Unter gleichen Umständen giebt *Bromalacetamid* Cyanwasserstoff und andere Producte, *Chloralbenzamid* liefert gleichfalls Cyanwasserstoff und eine aus Aether und verdünntem Alkohol in kleinen, bei 131° schmelzenden Krystallen krystallisirende Substanz der Formel $C_{20}H_{14}Cl_4N_4O$.

Krestownikoff (2) giebt den Schmelzpunkt des aus Acroleïn und Salzsäure erhaltenen *β-Chlorpropionsäurealdehyds* (3) zu 34,5 bis 35,5° an; der Aldehyd krystallisirt aus Alkohol in langen farblosen Nadeln, die sich sehr wenig in Wasser, aber leicht in Alkohol und Aether lösen und die sich beim Aufbe-

(1) Gazz. chim. ital. 9, 335. — (2) Ber. 1879, 1487 (Corresp.). — (3) JB. f. 1877, 610.

wahren zersetzen. — Bezüglich der von Geuther (1) aus Acroleïn durch Phosphorpentachlorid erhaltenen Verbindungen glaubt Krestownikoff, dafs dieselben aufser aus Acroleïnchlorid, aus Dichlorglycid und *Isotrichlorhydrin* $CH_2ClCH_2CHCl_2$, nicht aus *Trichlorhydrin* bestanden haben und Er giebt für ihre Bildung die folgenden Gleichungen : 1) $CH_2{=}CH . CHO + PCl_5 = CH_2{=}CH . CHCl_2 + POCl_3$; 2) $CH_2{=}CH . CHCl_2 + POCl_3 + 3H_2O = CH_2Cl . CH_2 . CHCl_2 + PO_4H_3 + 2HCl$; 3) $CH_2Cl . CH_2 . CHCl_2 = CH_2Cl . CH{=}CHCl + HCl$. Die von Geuther (2) als Trichlorhydrin beschriebene Verbindung siedet auch 10° niedriger wie dieses. — Ferner ist es Krestownikoff unwahrscheinlich, dafs aus beiden Dichlorglyciden Trichlorhydrin entstehe; Er glaubt, das eine Dichlorglycid müsse sich durch Chlorwasserstoffaddition in Isotrichlorhydrin verwandeln.

Karetnikoff (3) fand, dafs die Verbindung von *Crotonaldehyd* mit *Salzsäure* bei der Oxydation mit Salpetersäure (1,4 spec. Gewicht) *β-Chlorbuttersäure* liefert und demnach als *β-Chlorbuttersäurealdehyd* zu betrachten sei.

Wird nach F. Urech (4) *Isobutylaldehyd*, der noch mit Spuren von Aceton verunreinigt ist, bei gewöhnlicher Temperatur mit *Kaliumcarbonat* zusammengebracht (5), so bildet sich eine zähflüssige Verbindung C_4H_8O, die mit der Luftpumpe und durch Waschen mit Wasser leicht von Isobutylaldehyd und Aceton befreit werden kann. Mit Wasserdämpfen geht dieselbe unverändert über; bei der Destillation für sich liefert sie Isobutylaldehyd, der hierdurch ganz acetonfrei erhalten wird und höher siedende Condensationsproducte. — Wird Isobutylaldehyd im siedenden Wasserbad mit Kaliumcarbonat zusammengebracht, so entstehen leichtflüssige, ätherartige Verbindungen, von denen die Hauptmenge bei 153 bis 155° siedet, die Zusammensetzung $C_{12}H_{22}O_2$ besitzt und sich in Wasser kaum löst. *Paraïsobutylaldehyd* bildet sich nicht bei dieser

(1) JB. f. 1873, 570. — (2) Geuther und Reboul, JB. f. 1872, 329. — (3) Ber. 1879, 1488 (Corresp.). — (4) Ber. 1879, 191. — (5) Vgl. JB. f. 1875, 479, 480.

Reaction; derselbe ist selbst bei 200° im geschlossenen Rohr gegen Kaliumcarbonat sehr beständig. Beim Kochen mit sehr verdünnter Chromsäuremischung wird die Verbindung $C_{12}H_{22}O_2$ zu Kohlensäure, Isobuttersäure und einer öligen, mit Wasserdampf flüchtigen Substanz oxydirt, die sich mit Brom zu weißen, bei 70° schmelzenden Krystallen verbindet. — Wenn man bei der Oxydation von Isobutylalkohol durch rasches Destilliren die entstehenden Substanzen entfernt, so wächst die Ausbeute sowohl von *Isobutylaldehyd* wie von *Aceton*. — Isobutylaldehyd, durch wiederholtes Ueberführen in die zähflüssige Verbindung und Destillation derselben gereinigt, besitzt bei 20° das spec. Gewicht 0,7950, bezogen auf Wasser von gleicher Temperatur. — *Paraïsobutylaldehyd* entsteht in geringer Menge, wenn Isobutylaldehyd mit Spuren von (feuchtem?) Calciumchlorid destillirt wird. — Paraïsobutylaldehyd ist bei 100° gegen verdünnte Schwefelsäure beständig. — Durch concentrirte Schwefelsäure wird Isobutylparaldehyd verharzt, durch concentrirte Natronlauge bei gewöhnlicher Temperatur nicht verändert, durch Chromsäuremischung nur schwierig, indem Isobuttersäure und Kohlensäure sich bilden, angegriffen. Durch Kaliumpermanganat wird Isobutylparaldehyd nur sehr schwierig zu *Acetonsäure* und eine in Alkalien lösliche, bei 125° schmelzende Substanz oxydirt. — Auf weitere, ungemein weitschweifige und resultatlose Mittheilungen von F. Urech (1) muſs verwiesen werden.

A. Wurtz (2) zeigt, daſs *Aldol* (3) durch *Ammoniak* bei 100° in sauerstoffhaltige, in Wasser lösliche Basen verwandelt wird; bei Anwendung von überschüssigem Ammoniak entstehen ölartige Producte und eine in heiſsem Wasser lösliche *Base* $C_{12}H_{24}N_4 + 3H_2O$, die in orthorhombischen Prismen krystallisirt und die am bequemsten durch Erhitzen von Aldol mit Ammoniak auf 100° im geschlossenen Rohre dargestellt wird. Wird eine ätherische Lösung von Aldol mit Ammoniak behandelt, so bleibt *Aldolammoniak* zurück und dieses liefert bei schneller Destil-

(1) Ber. 1879, 1744, 1747, 1749. — (2) Ber. 1879, 1710 (Corresp.), 2080 (Corresp.); Compt. rend. 88, 940, 1154. — (3) JB. f. 1873, 473.

lation im trockenen Ammoniakstrom ein Destillat, welches aus einer öligen und einer wässerigen Schicht besteht; löst man das Oel in Aether, so kann man diesem letzteren durch Salzsäure ein Gemenge von Basen entziehen, die über 80 bis 240° sieden; Derselbe wies darin *Collidin* (1) und die Verbindungen $C_8H_{15}NO_2$ und $C_8H_{13}NO$ nach; die letztere siedet gegen 160°; ihr Chlorhydrat ist amorph und hygroskopisch, dagegen ist ihr Bromhydrat krystallisirbar; bei 250° verliert diese Base Wasser und Ammoniak; neben anderen Basen ist im Destillat auch Collidin enthalten.

Nach G. Lagermark und A. Eltekoff (2) entsteht in der That aus *Acetylen* und *Schwefelsäure Crotonaldehyd* und der von Berthelot als *Vinylalkohol* (3) beschriebene Körper, welcher sich bei eben dieser Reaction bilden soll, stellte sich bei einem vergleichenden Studium als identisch mit Crotonaldehyd heraus. Beide werden durch Essigsäure bei 100° in gleicher Weise ätherificirt, bei 150 oder 200° in eine nach Benzoëäther riechende Flüssigkeit übergeführt, beim zehnstündigen Erhitzen auf 130° mit Essigsäureanhydrid in dieselbe, bei 205 bis 210° siedende Verbindung $C_4H_6(C_2H_3O_2)_2$ verwandelt, welche bei 14° das spec. Gewicht 1,05 hat. Crotonaldehyd sowohl wie der vermeintliche Vinylalkohol verdunsten auf einem Uhrglas, ohne Krystalle zu hinterlassen. — Auf die Einwände Zeisel's hin (4) bemerken Lagermark und Eltekoff, daſs das aus Aethylenbromür dargestellte Aethylen zuerst mehrmals siedende alkoholische Kalilauge passirte und daſs es dann in die Silberverbindung übergeführt wurde; aus dieser entwickelten Sie Acetylen mit verdünnter Salzsäure; da nun in den Flaschen, in welchen das so gereinigte Acetylen längere Zeit mit Schwefelsäure geschüttelt worden war, blaues Lackmuspapier sich nicht

(1) JB. f. 1870, 808. — (2) Ber. 1879, 698 (Corresp.); Bull. soc. chim. [2] 31, 489 (Corresp.); vgl. JB. f. 1877, 362. — (3) JB. f. 1860, 427; f. 1877, 362. Bereits Armstrong glaubte den Vinylalkohol als einen Crotonaldehyd auffassen zu können; JB. f. 1876, 339. — (4) JB. f. 1878, 371.

röthete, so mufs man nach Ihnen auf die Abwesenheit von Bromwasserstoff und folglich auf die von Vinylbromür schliefsen.

Aromatische Aldehyde.

C. Böttinger (1) macht einige Mittheilungen über *Thiobenzaldehyde* (2). Die aus Benzalchlorid zweckmäfsig in wässerig-alkoholischer Lösung durch Kaliumsulfhydrat erhaltene Verbindung schmilzt nach Ihm bei 70 bis 71°, löst sich nicht in Natriumdisulfit und verbindet sich selbst beim Erhitzen auf 135° nicht mit Bittermandelöl, aus dem sie überdiefs, wenn im reinen Zustande, krystallisirt. In alkoholischer Lösung wird dieses Sulfid auch bei längerem Erhitzen durch Salzsäure fast nicht angegriffen; eben so wirkungslos ist Cyanwasserstoff und Kalihydratlösung. Beim Schmelzen mit Kalihydrat indessen findet Zersetzung statt; es bilden sich *Benzyldisulfid* resp. *Benzylsulfhydrat* und, in sehr geringer Menge, Benzoësäure. — Auch der amorphe Thiobenzaldehyd löst sich nicht in Natriumdisulfitsolution und wird von absoluter Cyanwasserstoffsäure nur polymerisirt in den bei 225° schmelzenden Thialdehyd; durch Jodwasserstoffsäure erleidet er bei 150° tiefgehende Zersetzung (es entstehen sehr geringe Mengen eines mit Wasserdämpfen flüchtigen, bei 118 bis 119° schmelzenden Körpers); von 30procentiger Kalilauge wird dieser Thialdehyd fast vollständig gelöst; beim Schmelzen mit Kalihydrat entstehen die oben erwähnten Substanzen und zwar in diesem Falle auch beträchtliche Mengen von Benzoësäure.

F. Tiemann und E. Helkenberg (3) erhielten *Orcinaldehyde*, als Sie *Orcin* (5 Thl.), Kalihydrat (40 bis 50 Thl.), Wasser (200 bis 250 Thl.) und Chloroform (20 bis 24 Thl.) bis

(1) Ber. 1879, 1053. — (2) JB. f. 1876, 488; f. 1877, 612. — (3) Ber. 1879, 999; vgl. diesen Bericht über : Umbelliferon.

zur fast vollständigen Zersetzung des letzteren erhitzten. Bei Anwendung starker alkalischer Lösungen verharzen die Reactionsproducte. Zur Trennung der verschiedenen Aldehyde wird die tiefrothe, grün fluorescirende Flüssigkeit angesäuert, wodurch ein braunes Harz und ein gelblichweißer Niederschlag sich abscheiden; alsdann destillirt man mit Wasserdampf, bis nicht mehr Krystalle von *α-Orcendialdehyd* $C_6H(CH_3)(OH)_2(CHO)_2$ übergehen. Aus der rückbleibenden, vom Harze getrennten Flüssigkeit setzt sich ein krystallinisches, mit gelbrothen Flocken vermengtes Pulver beim Erkalten ab; die ätherische Lösung desselben giebt an Natriumdisulfit *β-Orcendialdehyd* $C_6H(CH_3)(OH)_2(CHO)_2$ ab; sie enthält alsdann noch *Orcylaldehyd* $C_6H_2(CH_3)(OH)_2CHO$, Orcin und einen Farbstoff. Die letzteren drei Substanzen löst man, zur Reindarstellung des Aldehyds, in Natronlauge und kocht den durch Säuren in dieser Lösung erzeugten gelblichweißen Niederschlag mit Benzol aus. Hierbei bleibt der Farbstoff ungelöst. Den Rückstand der verdampften Benzollösung krystallisirt man aus Wasser um. Auf diese Weise krystallisirt Orcylaldehyd in farblosen Nadelbüscheln, die bei 177 bis 178° schmelzen und an der Luft und am Licht sich schnell gelb färben; sie sind in Alkohol, Aether, Chloroform, heißem Benzol und Wasser löslich; von kaltem Wasser werden sie schwer aufgenommen die wässerige Lösung wird durch Eisenchlorid rothbraun gefärbt. Der Erstarrungspunkt von Orcylaldehyd liegt bei 168°. — *Orcylaldehydanilid* $C_6H_2(CH_3)(OH)_2CH(NC_6H_5)$ scheidet sich in gelben großen Prismen ab, wenn eine warme alkoholische Lösung von Orcylaldehyd mit einem geringen Ueberschuß von Anilin versetzt wird; es schmilzt bei 125 bis 126°, löst sich leicht in Alkohol, Aether und Chloroform, fast nicht in Wasser, besitzt eine große Färbekraft und zerfällt beim Kochen mit Wasser und verdünnten Säuren unter Wasseraufnahme in seine Componenten. — *Homoacetoxycumarin* $C_{12}H_{10}O_4 = C_6H_2(CH_3)(O.C_2H_3O)[-O-(CO-CH=CH-)]$ entsteht bei fünfstündigem Erhitzen am Rückflußkühler von Orcylaldehyd (1 Thl.), entwässertem Natriumacetat (1 Thl.) und Essigsäureanhydrid (5 Thl.). Das Oel, welches sich aus der Reactionsflüssigkeit auf Zusatz von Wasser

abscheidet, erstarrt nach einigen Tagen krystallinisch; zur Reinigung wird seine ätherische Lösung mit Sodalösung behandelt und der nach dem Verdunsten des Aethers bleibende Rückstand aus Wasser umkrystallisirt, aus dem die Verbindung sich in farblosen, bei 126° schmelzenden Nadeln abscheidet. Diese Krystalle lösen sich leicht in Alkohol und in Aether, schwer in Wasser; auf Zusatz von Alkalien färbt sich die wässerige Lösung blau. — *α-Orcendialdehyd* bildet lange biegsame Nadeln, welche bei 117 bis 118° zu einem bei 94° wieder erstarrenden Oele schmelzen. Er verbindet sich mit Disulfit und ist in Alkohol, Aether und Chloroform leicht, in Wasser schwer löslich; auch seine wässerige Lösung wird durch Eisenchlorid rothbraun gefärbt. — *α-Orcendialdehydanilid* $C_6H(CH_3)(OH)_2[C(C_6H_5N)H]_2$ ist ein gelbes krystallinisches Pulver, welches bei 281° schmilzt und durch verdünnte Säuren in seine Generatoren verwandelt wird. — *β-Orcendialdehyd* wird aus der Disulfitverbindung durch Zersetzen derselben mit Schwefelsäure, Ausschütteln der Lösung mit Aether und Verdunsten des letzteren neben einem gelben Harze gewonnen. Durch Umkrystallisiren aus Benzol und aus verdünntem Alkohol gereinigt bildet der β-Dialdehyd lange schwachgelbe Nadeln vom Schmelzpunkt 168°; er löst sich leicht in Alkohol, Chloroform, Aether, Benzol und in siedendem Wasser. Die wässerige Lösung wird von Eisenchlorid rothbraun gefärbt. β-Orcendialdehyd sublimirt schon unterhalb seines Schmelzpunktes und besitzt den Erstarrungspunkt 161°; mit Anilin liefert er gut charakterisirte, nicht näher beschriebene Condensationsproducte. — Versetzt man Lösungen von β-Orcendialdehyd, die mit Eisenchlorid gefärbt sind, mit überschüssigem Ammoniak, so löst sich der anfangs beschriebene Niederschlag wieder auf; diefs ist, unter gleichen Umständen, bei den zwei anderen Orcylaldehyden nicht der Fall.

E. Lippmann und W. Strecker (1) erhielten durch Nitriren des Cuminols *Mononitrocuminol* $C_6H_3(NO_2)(C_3H_7)COH$. Dasselbe wurde aus reinem, mittelst Natriumsulfit aus käuflichem

(1) Wien. Acad. Ber. (2. Abth.) 79, 570; Ber. 1879, 76.

gewonnenen Cuminol derart bereitet, dafs dasselbe in die zwanzigfache Menge eines Gemisches von 2 Thl. Schwefelsäure und 1 Thl. Salpetersäure eingetragen und das Reactionsproduct anfänglich mit Wasser und sodann Sodalösung gewaschen wurde. Der sich hierbei nebst einem Oel (isomeres Nitrocuminol) abscheidende Krystallbrei wird von demselben anfänglich durch Waschen mit Alkohol, später durch Schütteln mit einer Lösung von saurem Natriumsulfit befreit, welches letztere nicht wie mit den Krystallen eine Verbindung mit jenen eingeht. Durch Behandeln des Natriumsulfits mit Aether wird sodann der Rest des Oeles entfernt. Das Nitrocuminol ist ein schwefelgelber, bei 54° schmelzender Körper, welcher trikline Prismen bildet. Das Chromsäuregemisch oxydirt ihn unter Bildung von *Mononitrocuminsäure* neben Kohlensäure und wahrscheinlich Nitroterephtalsäure. Die erstere Säure erwies sich mit der bekannten (1) identisch. Nach Ditscheiner krystallisirt sie triklin mit dem Axenverhältnifs a : b : c = 1,57133 : 1 : 1,26724 und dem Winkel XZ = 80°26'. Beobachtete Flächen (001), (011), (110), Winkel (110) : (1$\bar{1}$0) = 114°20', (011) : ($\bar{1}$10) = 84°50', (001) : (011) = 51°20'. Durch Eintragen der Nitrocuminsäure in Salpeterschwefelsäure bei gewöhnlicher Temperatur erhält man *Dinitrocuminsäure* (2) vom Schmelzpunkt 220°.

Ketone.

T. H. Norton und J. Tscherniak fanden (3), dafs *Thiocyanammonium* mit *Monochloraceton* eine bei 114° schmelzende Verbindung $(C_4H_6N_2S)CHNS$ liefert und zwar nach der Gleichung : $C_3H_5OCl + 2NH_4SCN = H_2O + NH_4Cl + C_4H_6N_2S, HSCN$.

(1) JB. f. 1874, 655. — (2) JB. f. 1858, 270. — (3) Compt. rend. 88, 424; Ber. 1879, 1029 (Corresp.).

Nach Fr. Landolph (1) entstehen bei sehr lebhafter Einwirkung von *Fluorbor* auf *Aceton* drei Verbindungen : *α*- und *β-Fluorboraceton* und *Boraceton*. *α-Fluorboraceton*, C_3H_6O, 3 HFl, B_4O_4 nach mangelhaft stimmenden Analysen, ist eine bei 120 bis 123° siedende Flüssigkeit; das mit ihm isomere *β-Fluorboraceton* bildet glänzende weifse Blättchen und besitzt den Schmelzpunkt 36° und den Siedepunkt 90 bis 92°. — *Boraceton*, C_8H_6O, $Bo_2O_3H_2$ siedet bei 50°. — Alle drei Verbindungen rauchen an der Luft, brennen mit grüner Flamme und zersetzen sich sofort mit Wasser in Borsäure und in flüchtige, angenehm riechende Substanzen. Natrium wirkt auf *α*- und *β*-Fluorboraceton lebhaft ein; ebenso trockener Sauerstoff in der Wärme, welcher auf *α*-Fluorboraceton unter Explosion und Lichterscheinung und indem sich eine feste Verbindung bildet, reagirt. Weder *α*-Fluorboraceton noch Boraceton erstarren in einer Kältemichung. — Neben diesen Borverbindungen entstehen bei Einwirkung von Fluorbor auf Aceton noch zwei *Kohlenwasserstoffe*, von denen der eine, C_9H_{14}, bei 162 bis 165°, der andere, C_9H_{18}, bei 118° siedet. — Dem *Fluorboräthylen* giebt Landolph (2) jetzt die Formel C_2H_4, HFl, BO_2. Mit *Anilin* vereinigt sich Fluorbor zu einer in kurzen Nadeln krystallisirenden Substanz; ein gleiches gilt für *Brucin*, nur dafs hier auf 1 Aeq. Base 2 Aeq. Fluorbor kommen.

H. Guthknecht (3) versuchte vergeblich, aus *Nitrosoäthylmethylketon* (4) durch Oxydation ein Nitroketon zu erhalten; selbst in der Kälte wird diese Verbindung schon durch Ferridcyankalium in alkoholischer Lösung vollständig gespalten in Essigsäure und salpetrige Säure. Beim Erhitzen mit Salzsäure auf 140° entstehen Essigsäure und Ammoniak; bei der Reduction mit Zinn und Salzsäure *Methylamidoäthylketon* $CH_3COCH(NH_2)CH_3$, welches bei 80° schmilzt und bei 189° unter Wasserabgabe siedet; dasselbe sublimirt bereits bei Zimmertemperatur in zolllangen, dem Phtalsäureanhydrid ähnlichen Nadeln. Das

(1) Compt. rend. 89, 173; Ber. 1879, 1578. — (2) JB. f. 1878, 820, 870, 895. — (3) Ber. 1879, 2290. — (4) JB. f. 1878, 426.

Chloroplatinat $[CH_3COCH(NH_2)CH_3HCl]_2PtCl_4$, $2H_2O$, aus goldfarbigen Nadeln bestehend, verliert beim Erwärmen oder bei längerem Stehen über Schwefelsäure Wasser und geht in ein pulveriges, goldfarbenes Salz der Formel $\left(\begin{matrix}CH_3C\\CH_3CH\end{matrix}\Big\{N,\ HCl\right)_2PtCl_4$ über. — Methylamidoäthylketon läfst sich aus Wasser umkrystallisiren; aus seiner Lösung in Natronhydrat wird es durch Kohlensäure abgeschieden.

C. Gräbe und H. Bungener (1) bestätigen die Angaben Popoff's (2) über das *Chlorid* der *Phenylessigsäure*. Sie erhielten dasselbe fast farblos und in guter Ausbeute, als Sie Phenylessigsäure mit Phosphorchlorid behandelten und das Phosphoroxychlorid durch einen Kohlensäurestrom bei 110 bis 120° entfernten. Mit *Aluminiumchlorid* und *Benzol* giebt *Phenylessigsäurechlorid Desoxybenzoïn*. *Phenylglyoxylsäurechlorid, Benzol und Aluminiumchlorid* liefern einen sauerstofffreien, bei 96° schmelzenden Körper; in gleicher Reaction wird nach Friedel und Crafts aus *Chloracetylchlorid Chloracetophenon*, $CH_2ClCOC_6H_5$ erhalten (3).

P. Golubeff (4) vervollständigte Seine Angaben (5) über *Amido-* und *Nitroderivate des Desoxybenzoïns*. — *Mononitrodesoxybenzoïn* krystallisirt in vierseitigen Prismen, welche gewöhnlich zu dicken Plättchen verwachsen; es löst sich in 22,5 Thl. siedendem und 5,97 Thl. kaltem Alkohol von 95 Proc. In Eisessig und Ligroïn ist es leicht, in Aether schwer löslich; von Wasser wird es nicht aufgenommen. Der Schmelzpunkt liegt bei 140 bis 142°; bei der Destillation zersetzt sich die Verbindung. Mit caustischem Alkali, besonders in Gegenwart von Alkohol, giebt das Nitroderivat eine violette Färbung. Chromsäure oxydirt dasselbe zu Benzoësäure und Nitrobenzoësäure. — *Monoamidodesoxybenzoïnchloroplatinat* $(C_{14}H_{14}ON)_2PtCl_6$ bildet grofse, glänzende, orangefarbige, sechsseitige Platten.

(1) Ber. 1879, 1079. — (2) JB. f. 1872, 466, 471. — (3) Ber. 1879, 1080. — (4) Ber. 1879, 693 (Corresp.). — (5) JB. f. 1878, 633.

Fr. Meyer und E. Ador (1) erhielten bei der *Oxydation* von *Durylbenzoyl* mit Kaliumpermanganat in alkalischer Lösung ein Gemenge von Säuren, deren eine aus Wasser in Nadeln vom Schmelzpunkt 210° krystallisirt; das Ammoniaksalz dieser Säure giebt beim Erhitzen mit Chlorbaryum einen aus feinen Nadeln bestehenden Niederschlag, der sich in Wasser fast nicht löst und die Zusammensetzung $C_6H(CH_3)_3(COO)_2Ba + H_2O$ besitzt. — Das *Baryumsalz* einer zähflüssigen Säure ist in Wasser löslich und enthält 56,5 Proc. Baryum (phenylpentacarbonsaures Baryum verlangt 53,91 Proc.). — Endlich wurde noch eine in Wasser fast unlösliche Säure beobachtet, welche aus Alkohol in Nadeln vom Schmelzpunkt 180° krystallisirt, welche sublimirt und destillirt und die ein leicht zersetzliches Ammoniaksalz liefert. — Bei dieser Art der Oxydation bleibt ein großer Theil des Acetons unangegriffen; in essigsaurer Lösung und durch Chromsäure dagegen wird es fast vollständig zerstört. Bessere Resultate giebt eine mit dem 3fachen Vol. Wasser verdünnte Salpetersäure. Nach zweitägigem Kochen und nach der Reduction mit Zinn und Salzsäure übersättigt man mit Ammoniak, dampft zur Trockne und nimmt mit Wasser auf; die hinterbleibende Säure schmilzt bei 85°, wird bei höherer Temperatur fest und schmilzt dann bei 173°; sie ist unlöslich in Wasser, ihr *Baryumsalz* $C_6H_5COC_6H\begin{cases}(CH_3)_2\\(COO)_2Ba\end{cases} + 2^1/_2$ aq. krystallisirt in seideglänzenden langen Nadeln. Durch Ammoniak wird diese *Benzoylcumidinsäure* (K) in eine in Wasser unlösliche Säure übergeführt, welche ein elektrisches, krystallinisches Pulver bildet und deren in Schuppen krystallisirendes Barytsalz 34 Proc. Baryum enthält. — Bei der Oxydation mit Salpetersäure entstehen noch zwei lösliche Säuren, von denen die eine bei 174°, die andere bei 280° schmilzt. Die letztere ist vielleicht *Benzoylphenyltetracarbonsäure*; ihr *Baryumsalz* bildet rhombische Krystalle, die 1 Mol. Wasser enthalten. — *Duryldibenzoyl* giebt bei der Oxydation nicht glatte Resultate.

(1) Arch. ph. nat. [3] **3**, 81.

O. Döbner und W. Wolff (1) erhitzten ein Gemenge von *Dibenzoylhydrochinon* und 2 Mol. Benzoylchlorid, zu dem Sie nach und nach Aluminiumchlorid, oder, was weniger zweckmäſsig ist, Zinnchlorid zufügten, 48 Stunden auf 190 bis 200° und verseiften das nicht krystallisirende Product, welches wohl *Dibenzohydrochinondibenzoyläther* enthielt, mit alkoholischem Kalihydrat. Dann wurde der Alkohol verdampft, der Rückstand mit Wasser aufgenommen, diese Lösung filtrirt und mit Kohlensäure gesättigt; der hierbei entstehende Niederschlag von Oxyketon, Aluminiumoxydhydrat und Harz wird erst mit Salzsäure, dann mit Toluol oder Alkohol behandelt; aus letzteren Lösungsmitteln krystallisirt *Dibenzohydrochinon* $(C_6H_5CO)_2C_6H_2(OH)_2$ in goldglänzenden Nadeln, die bei 207° schmelzen und sich in Wasser nicht, in heiſsem Alkohol leicht lösen. Von Alkalien wird das Oxyketon mit blutrother Farbe aufgenommen, doch wird diese von thierischer Faser nicht fixirt; aus der Lösung scheiden Säuren das Oxyketon wieder ab. Eisenchlorid färbt die alkoholische Lösung des Oxyketons unter Oxydation schwarzgrün; auch Silbernitrat wirkt oxydirend, bei Gegenwart von Ammoniak unter Bildung eines Silberspiegels. Beim Erhitzen von Oxyketon mit Benzoylchlorid entsteht der oben erwähnte, aus Alkohol in farblosen Blättchen vom Schmelzpunkt 146° krystallisirende *Dibenzohydrochinondibenzoyläther* $(C_6H_5CO)_2C_6H_2(C_6H_5CO_2)_2$.

Campher.

Nach J. de Montgolfier (2) giebt das unbeständige, linksdrehende *Borneol*, welches aus rechtsdrehendem *Campher* erhalten wurde, bei der Oxydation wieder den rechtsdrehenden Campher (3). Wird das linksdrehende *Camphol* aus Krapp in

(1) Ber. 1879, 662; vgl. JB. f. 1876, 458; f. 1877, 583; f. 1878 632 f. — (2) Compt. rend. 89, 101. — (3) JB. f. 1877, 637; f. 1878, 646.

Campher verwandelt, führt man diesen in Camphol, letzteres wieder in Campher über, so ist der zuletzt erhaltene Campher mit dem zuerst erhaltenen identisch. Ebenso verhält sich das rechtsdrehende Camphol und seine Derivate. Nachstehende Tabelle giebt die optischen Beziehungen verschiedener Campher und Camphole an.

	Krappcamphol $[\alpha]_D$ =	— 36°15′		Camphol $[\alpha]_D$ =	+ 37°
daraus	Campher	— 42°48′	daraus	Campher	+ 48°
„	Camphol	— 11°31′	„	Camphol	+ 10°
„	Campher	— 41°	„	Campher	+ 43°.

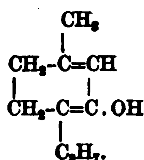
Nach Demselben ist in den meisten Campherarten Camphol enthalten und zwar entspricht das Drehungsvermögen desselben keineswegs dem des betreffenden Camphers. So wird aus dem Camphol, das sich im gewöhnlichen Campher befindet, ein Campher mit dem Drehungsvermögen von ca. + 33° erhalten, und das Borneol, welches dem Rosmarincampher (+ 21,6°) entzogen worden war, gab bei der Oxydation einen — 24° drehenden Campher.

Untersuchungen von F. V. Spitzer (1) über *Campherchloride* und *Camphene* wurden bereits (2) besprochen. Nachzutragen ist, daſs Derselbe aus dem *Campherchlorid*, welches entweder durch Einwirkung von 2 oder 1$^1/_2$ Mol. Phosphorchlorid auf 1 Mol. Campher, oder durch nochmalige Behandlung mit Phosphorchlorid des Productes entsteht, welches aus gleichen Mol. Campher und Phosphorchlorid sich bildet und noch unzersetzten Campher enthält, daſs Derselbe aus diesen Rohchloriden durch fractionirte Krystallisation das bei 155° schmelzende *Dichlorid* und eine *isomere* Verbindung vom Schmelzpunkt 89 bis 90° isolirte. Das Dichlorid vom Schmelzpunkt 155° wird durch Erhitzen mit Wasser und Marmor oder mit Wasser allein auf höhere Temperaturen in noch nicht aufgeklärter Weise zersetzt; die in letzterem Falle entstehenden chlorarmen Krystalle

(1) Ann. Chem. **196**, 259; **197**, 126; Wien. Acad. Ber. (2. Abth.) **78**, 438, 441. — (2) JB. f. 1877, 879; f. 1878, 637, 645; vgl. auch Montgolfier, JB. f. 1877, 687; Riban, JB. f. 1875, 894.

können jedoch nicht aus Monochlorid bestehen, dessen Existenz nun sehr zweifelhaft ist (1).

M. Ballo (2) erhielt bei der *Oxydation* von *Campher* mit Chromsäuremischung neben Kohlensäure und Essigsäure auch *Adipinsäure* (3). Das Erhitzen wurde auf dem Sandbade vorgenommen und unterbrochen, während noch unangegriffener Campher vorhanden war. Ballo giebt für die Reaction die Gleichung $C_{10}H_{16}O + 10\,O = 2\,CO_2 + C_2H_4O_2 + C_6H_{10}O_4 + H_2O$; den ganzen Vorgang hält Er als beweisend für die Campherformel :



Ueber die von A. Haller (4) dargestellten *Jod-* und *Cyancampher* ist bereits berichtet worden (5).

V. v. Zepharovich (6) hat *Camphocarbonsäure* gemessen (7); dieselbe krystallisirt monosymmetrisch [a : b : c = 1,0474 : 1 : 1,5001. β = 85°11′. Beobachtete Formen : (001) 0P, (100) ∞P∞, (1̄01) P∞, (011) P∞. Winkel (001) : (100) = 85°15,5′; (001) : (1̄00) = 94°54′; (011) : (001) = 57°26′; (001) : (001) = 60°37,5′]. Die Krystalle sind vier- oder sechsseitige orthodiagonale Säulchen (001) . (100) oder (001) . (100) . (1̄01), welche seitlich durch die meist sehr ungleichmäfsig ausgedehnten Flächen von (011) geschlossen werden; die letzteren sind wenig glänzend und diejenigen von (1̄01) stets gekrümmt und verzogen. Die Krystalle sind parallel (001) vollkommen spaltbar. — Nicht selten sind Zwillinge, bei denen die Fläche des Querdomas Zwillings- und Contactebene ist. Auf den Flächen der orthodiagonalen Zone sind die Auslöschungsrichtungen parallel und senkrecht zur Zonenaxe. Die Ebene der optischen Axen ist normalsymmetrisch bei sehr grofsem Winkel

(1) JB. f. 1860, 486; f. 1867, 700. — (2) Ber. 1879, 1597. — (3) JB. f. 1872, 475. — (4) Pharm. J. Trans. [3] 10, 486. — (5) JB. f. 1878, 643. — (6) Zeitschr. Kryst. 3, 304. — (7) JB. f. 1868, 498; f. 1873, 632.

der optischen Axen, deren Bissectrix anscheinend senkrecht gegen (1̄01) gerichtet ist.

J. Riban (1) reclamirt die Priorität bezüglich der Ueberführung des *Borneolchlorids* in festes *Borneocamphen.* Vgl. die Literaturangaben zu J. Kachler (2), Borneole, diese Seite.

Ueber J. Kachler's (3) vergleichende Untersuchung verschiedener *Borneole* wurde bereits theilweise (4) berichtet. — Zur Darstellung von *Borneolchlorid* empfiehlt Derselbe (1,5 Mol.) PCl_5 gut zu kühlen und nach und nach (1 Mol.) Borneol zuzufügen und das Ganze unter häufigem Umschütteln 1 bis 2 Tage sich selbst zu überlassen. Dann gießt man die Masse in viel kaltes Wasser, preßt den wachsartigen Kuchen nach dem Auswaschen mit Wasser ab und überschichtet ihn in zerriebenem Zustande mit wenig absolutem Alkohol und so viel Aether, daß sich das Chlorid in der Kälte löst. Die filtrirte Flüssigkeit liefert bei freiwilligem Verdunsten reines Borneolchlorid. Dieses lenkt die Polarisationsebene (wohl im 200 Mmrohr?) um 7,9° ab, wenn seine Essigätherlösung im Verhältniß der Molekulargewichte in Grammen zu einem Liter bereitet wurde. Das bei 147° schmelzende Chlorid dreht — 13,5°. — *Borneocamphen* giebt in ätherischer Lösung mit Salzsäure ein Additionsproduct. — Wenn man bei der Darstellung des Borneols aus Campher, Natrium und Kohlensäure (5) so verfährt, daß die sich zuerst ausscheidenden Borneolmengen von den später niederfallenden Partien getrennt werden, so zeigt sich, daß die ersten Antheile nach rechts, die letzten nach links drehen (6). Aus diesen Borneolen wird stets der gewöhnliche Laurineencampher gewonnen. Die *Chloride* dieser künstlichen Borneole, sonst mit dem oben beschriebenen identisch, variiren in ihrem optischen Verhalten. Das Camphen aus künstlichem

(1) Bull. soc. chim. [2] 31, 157. — (2) JB. f. 1875, 394; f. 1873, 373. — (3) Ann. Chem. 197, 86. — (4) JB. f. 1878, 646. — (5) JB. f. 1867, 725; f. 1868, 498; f. 1878, 87. — (6) JB. f. 1875, 394; f. 1876, 503; f. 1877, 687.

Borneol scheint auch in Bezug auf seine Activität dem aus natürlichen vollständig zu gleichen.

E. Paternò und F. Canzoneri (1) erhielten *Nitrosothymol* aus *Campher* in gelblichen, bei 153° schmelzenden Prismen, welche nicht in Wasser, aber leicht in Alkohol, Aether, Benzol und Chloroform löslich sind. In alkalischer Lösung wird es durch Ferridcyankalium zu *Nitrocamphothymol* $C_{10}H_{12}(OH)(NO_2)$ oxydirt; letzteres bildet gelbliche, kaum in Wasser lösliche, bei 77 bis 78° schmelzende Nadeln. Durch Zinnchlorür wurde daraus *Amidocamphothymolchlorhydrat* $C_{10}H_{12}(OH)NH_3Cl$ in röthlichen Nadeln erhalten, die in Wasser und Alkohol sehr löslich sind und sich gegen 250° ohne Schmelzung zersetzen. Die durch Ammoniak abgeschiedene, leicht veränderliche freie Base schmilzt bei circa 304°.

Nach W. A. Tilden (2) enthält die Flüssigkeit, welche bei der Gewinnung von Terpin mit Salpetersäure hinterbleibt (3), *Terpinol* und eine Verbindung desselben mit Salpetersäure, die sich beim Erhitzen mit Heftigkeit zersetzt. Nach Demselben läßt sich Salpetersäure durch andere Säuren nicht ersetzen und nach Ihm sind, zufolge von Messungen Maskeleyne's, die Terpine aus amerikanischem und französischem Terpentin und aus Limonenöl auch krystallographisch identisch. Aus Hesperiden konnte ein Terpin nicht erhalten werden. — In Bezug auf die Dampfdichte und Zusammensetzung des Terpinols kommen Tilden und F. Flawitzky (4) zu sehr von einander abweichenden Resultaten. Während Letzterem zufolge der als Terpinol beschriebene Körper ein Gemenge von $3\,C_{10}H_{16}$ mit dem wirklichen Terpinol $C_{10}H_{18}O$ ist, findet Tilden die Dampfdichte zu niedrig und erklärt dieses durch eine Spaltung des Terpinols in Wasser und Kohlenwasserstoff. — Von Natriumamalgam wird Terpinol in alkoholischer Lösung in eine weiſse teigige Natriumverbindung verwandelt, die an der Luft verharzt,

(1) Ber. 1879, 388 (Corresp.). — (2) Chem. Soc. J. 35, 286; Ber. 1879, 848 (Corresp.). — (3) Vgl. JB. f. 1878, 638, 339. — (4) Ber. 1879, 857 (Corresp.).

ohne eine bestimmte Säure zu liefern. Durch Essigsäureanhydrid konnte ein Terpinoläther nicht dargestellt werden; durch Salzsäure wird Terpinol unter vorübergehender Violettfärbung in Terpendichlorhydrat übergeführt. Schwefelsäure spaltet in der Wärme Terpinol in Wasser und *Terpinylen*. Wird jedoch Terpinol nach und nach mit fast dem gleichen Vol. Schwefelsäure vermischt und verdünnt man dann die Lösung mit der 3- bis 4 fachen Menge Wasser, so scheidet sich bald krystallisirtes Terpin aus, dem nur eine sehr geringe Menge Kohlenwasserstoff beigemengt ist. — Nach Tilden sind im Limonenöl, im Cajeput- und Harzöl und im Citronen- und Corianderöl *Terpinole*, zum Theil optisch active, enthalten. Aus Limonen- und Cajeputöl konnte unter vorübergehender Rothfärbung durch Salzsäure Terpindichlorhydrat (Schmelzpunkt 48°) dargestellt werden.

H. E. Armstrong und W. A. Tilden (1) haben sehr eingehend die Wirkung von *Schwefelsäure* auf *Terpentinöle* untersucht und gefunden, daſs der von Riban (2) als *Tereben* beschriebene Körper eine einheitliche Substanz gar nicht ist, sondern wesentlich aus einem bei 50° schmelzenden *inactiven Campher* besteht. Amerikanisches und französisches, rechts- und linksdrehendes Terpentinöl verhielten sich ganz gleich gegen Schwefelsäure, nur mit der Ausnahme, daſs die Reaction bei dem französischen Oel etwas langsamer eintritt. Die Ausbeute an inactivem Product wächst mit der Concentration der Säure und der Höhe der Temperatur, die bei der Einwirkung herrscht. Zur Darstellung des Camphens geben schlieſslich Dieselben folgende Vorschrift. Ein l Terpentinöl wird mit 10 ccm englischer Schwefelsäure tüchtig durchschüttelt; nachdem die Temperatur auf circa 80° gefallen ist, werden abermals 10 ccm Säure zugesetzt und dieses wird im Ganzen 4- bis 5 mal wiederholt. Nach 24 Stunden destillirt man das von der Säure ge-

(1) Chem. Soc. J. 35, 733; im Ausz. Ber. 1879, 1752. — (2) JB. f. 1873, 370; f. 1874, 397; f. 1875, 392; vgl. auch Orlowsky JB. f. 1873, 373.

trennte Oel unter Zusatz von etwas Natriumcarbonat mit Wasserdampf; sollte das Uebergehende seine optische Activität noch nicht eingebüfst haben, so wird ein Liter desselben mit 20 ccm Schwefelsäure wie angegeben behandelt und auch diefs wird nöthigenfalls mehrmals wiederholt. In dieser Weise gewinnt man circa 20 bis 25 Proc. des angewandten Terpentinöls als Rohtereben. Die bei der Reaction entwickelte Wärme bringt oft das Terpentin zum Sieden; doch ist diese Heftigkeit der Einwirkung keineswegs schädlich. Die Schwefelsäure wirkt, wie Dieselben durch besondere Versuche sich überzeugten, nur sehr kurze Zeit lebhaft ein, obwohl sie nur sehr geringe Quantitäten organischer Substanz aufnimmt; dagegen löst das Oel Schwefelsäure auf und einmal gelang es, eine offenbar aus *Terpenschwefelsäure* bestehende Verbindung abzuscheiden, die sich in 4 Thl. Wasser und unter Aufbrausen in Natriumcarbonat auflöste. Der Betrag der gelösten Säure variirte bei verschiedenen Versuchen. Auch wurde mehrmals beobachtet, dafs das Rotationsvermögen des amerikanischen Oels beim Behandeln mit Schwefelsäure vorübergehend zunahm. Das mit Wasserdämpfen übergetriebene Rohtereben wurde nun sorgfältigst, zum Theil über Natrium, fractionirt; das unter 155° siedende besafs einen eigenthümlich süfsen Geruch, das bei 158 bis 159° destillirende erstarrte schliefslich schon im Kühler und krystallisirte aus Alkohol in salmiakähnlichen Krystallen vom Schmelzpunkt 50°. Es ist diefs das schon oben erwähnte inactive *Camphen*. Auch aus den höheren Fractionen krystallisirt im Kältegemisch diese Verbindung aus, deren *Hydrochlorid* über Chlorcalcium getrocknet bei 118°, dagegen nach der Sublimation im trockenen Chlorwasserstoffstrome bei 145° schmilzt und mit dem Riban'schen Terebenhydrochlorid identisch ist. Dieses Chlorid geht, entgegen den Angaben von Riban, beim Verseifen mit heifsem Wasser oder alkoholischem Kali in festes Camphen über. — Die oberhalb 170° siedenden Destillate enthalten *Cymol*, *Terpilen* und einen paraffinähnlichen *Kohlenwasserstoff* $C_{10}H_{20}$. Das Terpilen wird durch Schwefelsäure, die mit $^1/_4$ Thl. Wasser verdünnt ist, in ein mit Wasserdämpfen nicht flüchtiges *Colophen*

verwandelt. Aus jenem Gemisch läfst sich Terpilen auch dadurch abscheiden, dafs man die ätherische Lösung mit Salzsäure sättigt und sodann mit Wasserdämpfen destillirt; zuerst gehen Kohlenwasserstoffe und auch Terpilen über, dann folgt schweres, erstarrendes Terpilendichlorhydrat. — Die höher siedenden Producte sind zum Theil während der Destillation durch Oxydation entstanden und sind nicht mehr mit Wasserdämpfen flüchtig; es finden sich unter ihnen auch geringe Mengen von *Campher*. — Englische Schwefelsäure, die mit dem gleichen Volumen Wasser verdünnt ist, wirkt erst bei 80° auf Terpentinöl ein; in diesem Falle entsteht kein Camphen, sondern vorwiegend *Terpilen*, neben Cymol, dem Kohlenwasserstoffe $C_{10}H_{20}$ und sauerstoffhaltigen Substanzen. Wurde der Schwefelsäure nur $^1/_2$ Thl. Wasser zugefügt, so liefsen sich geringe Mengen von Camphen nachweisen. — Das *Colophen*, welches den nicht mit Wasserdämpfen flüchtigen Theil des ursprünglichen Destillats ausmacht, zersetzt sich schon bei relativ niedriger Temperatur; bei höherer entwickelt sich auch immer schweflige Säure. Wird das Destillat mit einem Dampfstrom behandelt, so erhält man wesentlich dieselben Substanzen wie aus dem Rohtereben; nur entsteht Camphen in relativ gröfserer Menge. Aufserdem ist in den bei 200° siedenden Rückständen ein *Borneol* enthalten, welches dem gewöhnlichen nur in so fern nicht gleicht, als es optisch inactiv ist. Auch der durch Oxydation daraus gewonnene *Campher* (Schmelzpunkt 172 bis 173°) war inactiv. — Das *inactive Camphen* lieferte bei der Oxydation mit Chromsäuremischung gleichfalls inactiven Campher, der sonst in allen Stücken dem gewöhnlichen glich; die aus ihm gewonnene *Camphersäure* schmolz bei 201°, deren *Anhydrid* bei 223°; auch die aus dem Anhydrid regenerirte Säure schmolz bei 201°. — Durch Salpetersäure wird *Camphen* zu einer syrupösen Masse oxydirt, in welcher sich langsam Krystalle bilden. — Auf weitere Details der eingehenden Untersuchung mufs verwiesen werden; es sei nur noch erwähnt, dafs bei gewöhnlicher Temperatur concentrirte ebenso wie schwächere Schwefelsäure wesentlich polymerisirend wirkt und dafs das Drehungsvermögen des nicht

polymerisirten Theiles nur wenig geschwächt wird. Auch die mit Wasserdampf flüchtigen Theile der Colophenderivate haben je nach der Concentration der zur Verwendung gekommenen Schwefelsäure eine quantitativ verschiedene Zusammensetzung.

K. Preis und B. Raymann (1) untersuchten die Producte der Einwirkung von *Jod* auf *Terpentinöl*, welches mit Natronlauge gereinigt war und bei 152 bis 154° überging. Wirkte Jod (1/2 Thl.) 12 bis 14 Stunden hindurch und bei 230 bis 250° ein, so entstanden Jodwasserstoffsäure, brennbare, wahrscheinlich der Methanreihe angehörige Gase und ein Gemenge von flüssigen Kohlenwasserstoffen, die von circa 70 bis 330° siedeten; bei 330° trat Zersetzung ein. Das bei 70° Destillirende besafs das Molekulargewicht 95,5, das bei 79 bis 84° Uebergehende dasjenige 98,6, der bei 108 bis 112° siedende Theil dasjenige 102; bei der Oxydation mit Chromsäure gaben diese Partieen, welche vielleicht aus Hydrüren von Xylol und Toluol (2) bestanden, geringe Mengen von wahrscheinlich *Terephtalsäure*. — Das Destillat 138 bis 134° bestand aus einem Gemenge von vorwiegend *m-Xylol* mit wenig *p-Xylol*; aus ihm wurden durch Salpeterschwefelsäure lange Nadeln $C_8H_7(NO_2)_3$ vom Schmelzpunkt 176° erhalten und bei der Oxydation mit Chromsäuremischung Isophtalsäure und Terephtalsäure. — Ferner waren *Mesitylen* und *Pseudocumol* entstanden, aber nicht (da das bei 155 bis 165° Siedende keine Benzoësäure bei der Oxydation mit verdünnter Salpetersäure gab) *Propylbenzole*; speciell das bei 161° Uebergehende scheint aus Hydrüren der Formel $C_{10}H_{16}$ zu bestehen; dieselben polymerisirten sich mit verdünnter Schwefelsäure indessen nicht. — In dem bei 173 bis 178° siedenden Antheil konnte Cymol nicht nachgewiesen werden; die Zusammensetzung desselben entspricht der des *Cymolhydrürs* (3). Aus dem bei 189 bis 193° Siedenden wurde ein bei 205° schmelzendes, in Nadeln krystallisirendes *Bromderivat* $C_{11}H_{13}Br_3$ und in geringerer Menge ein niedriger schmel-

(1) Ber. 1879, 219. — (2) JB. f. 1872, 356; f. 1873, 358; f. 1875, 373. — (3) JB. f. 1872, 355, 370.

zendes Bromid erhalten; die Dampfdichte des Kohlenwasserstoffs entspricht ziemlich gut der Formel $C_{11}H_{16}$. — Das zwischen 270 und 300° Uebergegangene endlich zeigt die ungefähre Zusammensetzung $C_{10}H_{16}$. — Ganz ähnlich wie *Terpentinöl* verhält sich *Cymol* gegen Jod (1/2 Thl.) Bei 10stündigem Erhitzen auf 250° waren auch hier brennbare Gase und aromatische Kohlenwasserstoffe entstanden.

W. E. Armstrong (1) untersuchte gleichfalls die Einwirkung von *Jod* auf *Terpentinöl*. Er wandte nur den vierten Theil Jod an und destillirte so oft, bis gleich zu Anfang des Erhitzens Joddämpfe auftraten. Aufser Jod und Jodwasserstoff entwickelten sich nur Spuren von Gasen; von aromatischen Kohlenwasserstoffen konnte Derselbe nur *Cymol* nachweisen; neben colophenartigen Substanzen und wahrscheinlich Jodäthyl fand sich auch der Kohlenwasserstoff $C_{10}H_{20}$ unter den Producten, den Montgolfier *Terpilenhydrür* nennt und den auch Tilden und Armstrong dargestellt haben (dieser Bericht Seite 569). Indessen besteht Armstrong's Kohlenwasserstoff, welcher geruchlos ist und indifferent gegen Brom, Salpetersäure und Schwefelsäure, wahrscheinlich aus einem Gemenge von Terpilenhydrür und einem isomeren Kohlenwasserstoff. Die Bildung von *Cymol* und von *Terpilenhydrür* beobachtete Armstrong (2) auch bei der Einwirkung von *Schwefelsäure* verschiedener Concentration auf *Terpentinöle* und auf *Terpin*. Auch in diesem Falle scheint die gröfsere Concentration der Säure günstig zu wirken.

W. A. Tilden und G. Harrow (3) untersuchten die Einwirkung von *Chlorwasserstoff* auf *Terpene*. Wirkt trockene Salzsäure auf abgekühltes amerikanisches oder französisches Terpentinöl, so bilden sich neben dem *Monochlorhydrat*, dessen Schmelzpunkt zu 125°, dessen Siedepunkt zu 210° angegeben wird, auch *Cymol* und ein flüssiges Gemenge von Terpentinmono- und -dichlorhydrat. Aehnlich verläuft die Reaction, wenn Benzol oder Schwefelkohlenstoff als Lösungsmittel angewandt

(1) Ber. 1879, 1756. — (2) Ber. 1879, 1759. — (3) Ber. 1879, 1131.

werden; sobald jedoch Wasser oder eine Substanz vorhanden ist, aus der solches entzogen werden kann, so entsteht eine dunkelgefärbte Flüssigkeit, aus welcher mit der Zeit *Dichlorhydrat* auskrystallisirt. Monochlorhydrat in Dichlorhydrat zu verwandeln wurde auf verschiedene Weise vergeblich gesucht. Das Dichlorhydrat war immer dasselbe, gleichgültig ob es aus links- oder rechtsdrehenden Terpentinölen und anderen Terpenen (1) (Citren, Hesperiden, Bergamen, Carven, Terpen, Terebenthen, Australen) gewonnen worden war; seine alkoholische Lösung ist inactiv; sein Schmelzpunkt liegt nach Tilden bei 48°; in höherer Temperatur spaltet sich das Chlorhydrat in Chlorwasserstoff und einen bei 176° siedenden inactiven Kohlenwasserstoff *Terpinylen,* welcher wohl mit Terpilen (2) identisch ist. — Hochsiedende Terpene, z. B. das Hesperiden, liefern das Dichlorhydrat nicht bei directer Behandlung mit Salzsäure — hierbei bilden sich keine chlorhaltigen Verbindungen — sondern nur bei Anwendung ätherischer Lösung und in diesem Falle ist die Ausbeute sogar fast die theoretische, während aus Terpentinöl und Terpin noch andere Substanzen in beträchtlicher Menge entstehen. — Mit Wasser zersetzt sich das Dichlorhydrat beim Erhitzen in Terpinylen und *Terpinol.* Das Terpinylen läfst sich nicht in Dihydrochlorid zurückverwandeln.

F. Flawitzky (3) ist es gelungen, aus französischem Terpentinöl ein *links drehendes Terpen* abzuscheiden, welches ein gröfseres Drehungsvermögen ($\alpha_{[D]} = -43,4^{0}$) besitzt, wie das Terebenten von Riban ($\alpha_{D} = -40,3^{0}$) (4). Dieses Terpen und seine Lösungen in Eisessig, Aether und Schwefelkohlenstoff geben beim Behandeln mit Salzsäure eine feste Verbindung $C_{10}H_{16}$, HCl, während die alkoholische Lösung $C_{10}H_{16}$, 2HCl bildet. Aus diesem Terpen entsteht ein Hydrat nicht nur beim Behandeln mit alkoholischer Schwefelsäure und Salpetersäure,

(1) Nur Atterberg's *Sylvestren* (JB. f. 1877, 376) gab ein Dihydrochlorid vom Schmelzpunkt 72 bis 73°. — (2) JB. f. 1875, 389; f. 1878, 375. — (3) Ber. 1879, 856, 857 (Corresp.); vgl. JB. f. 1878, 389. — (4) JB. f. 1873, 370; f. 1874, 397, 451.

sondern auch bei Anwendung von Salzsäure, Jodwasserstoffsäure und Phosphorsäure. Versuche mit Oxalsäure und Essigsäure gaben ein negatives Resultat. Zur Gewinnung des Terpenhydrats giebt Flawitzky folgende Vorschriften (1). Man mischt 4 Thl. Terpen, 1 Thl. 90 procentigen Alkohol und 1 Thl. Schwefelsäure vom spec. Gewicht 1,64 miteinander, läfst das Gemisch 10 Tage lang stehen, fügt dann 2 Thl. Wasser hinzu und giefst nun das Ganze in eine flache Schale. Schneller vollzieht sich die Umwandlung unter Anwendung von Salzsäure. In diesem Falle bilden sich die Krystalle des Hydrats schon nach einigen Stunden. Erwärmt man das Gemisch von Terpen, Alkohol und Schwefelsäure auf dem Wasserbade, so entsteht eine bei 175° siedende optisch inactive Verbindung. — Mischt man 1 Thl. französisches Terpentinöl ($\alpha_D = -30°$) mit 1 Thl. 90 procentigem Alkohol und $^1/_2$ Thl. Schwefelsäure von 1,64, so löst sich bei 10 tägigem Stehen mehr als die Hälfte des Terpentins auf und aus dieser Lösung scheidet sich auf Zusatz von wenig Wasser eine Schicht ab, die sich nach dem Ausgiefsen in eine Schale sehr bald in einen Krystallbrei verwandelt. Durch Auswaschen und Destilliren mit Wasser erhält man daraus das *Terpin* $C_{10}H_{18}O$, welches bei 215° siedet, sich in jedem Verhältnifs in alkoholischer Schwefelsäure löst und welches einen angenehmen Geruch und brennenden Geschmack und das Drehungsvermögen $\alpha_D = -14°$ besitzt. — Eine ganz ähnliche Verbindung, nur mit dem Drehungsvermögen $\alpha_D = -40°$ entsteht, wenn man von Terpentinöl $\alpha_D = -33°$ ausgeht. Dieses Product ist jedoch nicht homogen, da sich nur ein Theil desselben in alkoholischer Schwefelsäure löst. Bei der Fractionirung mit Wasserdampf wurde daraus ein Product gewonnen, welches bei 211 bis 214,5° fast unzersetzt siedete und das Drehungsvermögen $\alpha_D = -50°5$ (Mittel aus erster und letzter Fraction) besafs. Der corrigirte Siedepunkt ist 217,7 bis 220°7 für 766,3 mm Barometerstand. Bei 0° beträgt das spec. Gewicht 0,9339, bei 18° 0,9201; der Ausdehnungscoëfficient von 0 bis 18° ist 0,00083;

(1) Ber. 1879, 1022 (Corresp.), 1406, 2354.

$[\alpha]_D = -56,2^0$. Dieses Hydrat ist unlöslich in Wasser, löslich in alkoholischer Schwefelsäure; die optische Activität dieser Lösung sinkt rasch und kann ganz verschwinden. Beim Stehen der Verbindung tritt weder Oxydation noch Bräunung ein. Wird dieselbe mit Salzsäure gesättigt, so tritt unter Erwärmung Violettfärbung ein und ein *Dichlorhydrat* vom Schmelzpunkt 49° krystallisirt aus, ohne dafs sich auch nur Spuren von festem Monochlorhydrat bilden. — Wurde das Terpin mit Essigsäureanhydrid 18 Stunden auf 135 bis 150° erwärmt, so scheidet sich nach Zusatz von Wasser ein wie Bergamotteöl riechendes Oel aus, welches sich in alkoholischer Schwefelsäure nicht löst und keinen constanten Siedepunkt besitzt. Durch mehrmalige Destillation der flüchtigeren Producte mit Natrium wurde ein *links drehendes Isoterpen* erhalten. Dasselbe siedet bei 179,°3 (762,6 mm Barometerstand). Es ist leicht oxydirbar; sein Drehungsvermögen ist $\alpha_D = -51,8$, seine Dichte bei 0° 0,8639, bei 20° 0,8486. Bei der Sättigung mit Salzsäure erwärmt sich dieses Terpen, färbt sich roth und krystallisirt dann zu *Dichlorhydrat;* für die Bildung desselben scheint die Anwesenheit von Wasser wesentlich zu sein. Wird eine alkoholische Lösung des Dichlorhydrats mit Wasser versetzt, so scheiden sich aus der Emulsion grofse Krystalle von *Terpinhydrat* ab. — Auf *Terpene* mit $\alpha_D = -36^0$ und $\alpha_D = +24^0$ reagirt alkoholische Schwefelsäure wie auf käufliches französisches. Terpentinöl; *Citronenöl* mit $\alpha_{(D)} = +55^0$ löst sich nur wenig auf.

Für die Einwirkung von *Natrium* auf *Terpentindichlorhydrat* giebt J. de Montgolfier (1) folgende Gleichung : $2[C_{10}H_{16}, 2HCl] + Na_4 = C_{10}H_{16} + C_{10}H_{20} + 4NaCl$. Wird das Rohproduct successive mit gewöhnlicher und mit rauchender Schwefelsäure behandelt, so scheidet sich *Terpilenhydrür* als eine bei 170° (corrigirt) siedende Flüssigkeit ab. Dasselbe besitzt das spec. Gewicht 0,8179 bei 0° und 0,806 bei 17,5°; es wurde bereits von Berthelot (2) durch Einwirkung von Jodwasserstoff auf Terpentin erhalten. — *Chlorirte* und *bromirte* Derivate geben

(1) Compt. rend. 89, 102. — (2) JB. f. 1868, 378; f. 1869, 332, 334.

bei der Einwirkung von *Natrium* nicht regelmäſsig Hydrüre; z. B. bilden sich aus *Cymolbromid* unter lebhafter Reaction nur geringe Quantitäten von Cymol und Benzol; das krystallisirte *Dibromtetramethylbenzol* verhält sich ähnlich; es liefert in geringer Menge flüssiges *Tetramethylbenzol*. — *Camphene, Campher* und *Chlorcampher* verbinden sich unter Verflüssigung mit *Terpentindichlorhydrat*; *Campherhydrür*, *Menthen-* und *Patshoulicampher* gehen diese Verbindung weniger leicht ein; Borneol- und Borneocampher reagiren gar nicht mit dem Dichlorhydrat.

Bleibt, nach G. Bouchardat (1), *Kautschin* (2) circa 12 Monate lang in Berührung mit dem gleichen Volumen einer Mischung von 3 Thl. 80 procentigem Alkohol und 1 Thl. gewöhnlicher Salpetersäure und setzt man dann die starke gefärbte und nun mit Wasser vermischte untere alkoholische Flüssigkeitsschicht einige Tage hindurch in einem flachen Gefäſs der Luft aus, so bilden sich Krystalle von *Terebentinhydrat*. Hiernach verhält sich Kautschin ganz wie *Isoterebenten* (2). — Wurde der Kohlenwasserstoff Kautschin in das Dichlorhydrat und dieses durch alkoholisches Kali in das Terpinol übergeführt, so gab dieses mit Salpetersäure-Alkohol in Verlauf von 6 Monaten eine reichliche Krystallisation des fast farblosen *Hydrates*; durch freiwillige Verdunstung der Mutterlaugen konnte noch mehr von dieser Substanz erhalten werden. — *Kautschindichlorhydrat* $C_{16}H_{16}$, 2 HCl verflüssigt sich mit Salpetersäure-Alkohol im Verlauf mehrerer Wochen und überlagert den Alkohol; nach 11 Monaten läſst sich aus der unteren Schicht *Terpin* erhalten. Terpin aus Kautschin und aus Terpentinöl zeigten sich in allen Stücken als identisch; sie krystallisiren in orthorhombischen Prismen von 102,4° [beobachtet : $mb^{1/2}$, auch m und e^1, und, bei aus Alkohol erhaltenen Krystallen, $mb^{1/2}e^1$; manchmal auch die Flächen $h + 1\frac{m}{2}$; m : m = 102°4′; $b^{1/2}$: $b^{1/2}$ = 104°56′; $b^{1/2}$: m = 127°38′; b : e′ = 151°46′; e : m = 74°5′, gemessen;

(1) Compt. rend. 80, 861; vgl. JB. f. 1875, 1157. — (2) JB. f. 1874, 397; f. 1875, 392.

Spaltbarkeit nach Prismenflächen]. — *Diisopren* giebt in gleicher Weise dasselbe Hydrat; hieraus folgt jedoch noch nicht, daſs auch die betreffenden Kohlenwasserstoffe gleich seien; so giebt z. B. nur Terpentin ein festes Monochlorhydrat; wahrscheinlich jedoch sind Kautschin und Diisopren identisch.

Derselbe (1) beschreibt einige Umsetzungen des *Isoprens*, des bei 45° siedenden Zersetzungproducts des Kautschucks (2). Dasselbe giebt bei der Polymerisation ein Terpilen (3). Mit trockener Chlorwasserstoffsäure verbindet sich Isopren bei 0° zu einem *Monochlorhydrat* C_5H_8HCl, welches mit frischem, feuchtem Silberoxyd einen bei 120 bis 130° siedenden *Alkohol* liefert. Derselbe ist in Wasser leichter wie Amylalkohol löslich, riecht angenehm und giebt Acetate und Jodide, die mit Wasser nicht mischbar sind. *Brom* wirkt sehr heftig auf das Chlorhydrat ein; kühlt man letzteres ab und läſst Bromdämpfe hinzutreten, so bildet sich C_5H_8HCl, Br_2, eine nicht unzersetzt destillirbare Flüssigkeit. — Auch von concentrirter Salzsäure wird Isopren lebhaft angegriffen; destillirt man das Gemenge mit Wasserdämpfen, so gehen ölige Chlorhydrate mit über, während eine Masse zurückbleibt, welche in allen ihren Eigenschaften vollständig dem natürlichen *Kautschuck* gleicht und die ihrer Zusammensetzung nach ein *isomeres Isopren* ist; sie enthielt nur noch geringe Quantitäten von Chlor. — Das *Monochlorhydrat* siedet bei 85 bis 91° und besitzt das spec. Gewicht 0,885 bei 0°, 0,868 bei 16°, 0,837 bei 45°. *Isoprendichlorhydrat* $C_5H_8, 2HCl$ siedet bei 143 bis 145° und hat das spec. Gewicht 1,079 bei 0°, 1,065 bei 16°, 1,034 bei 45°. — Aehnlich wie Salzsäure wirken Brom- und Jodwasserstoffsäure. *Isoprenmonobromhydrat* siedet bei 104 bis 108° und besitzt die spec. Gewichte 1,192, 1,173, 1,142 bei resp. 0°, 15°, 38°. *Isoprendibromhydrat* $C_5H_8, 2HBr$ besitzt den Siedepunkt 175 bis 180° und das spec. Gewicht 1,623 bei 0°, 1,601 bei 15°, 1,570 bei 38°. — Die *Jodhydrate* lassen sich rein nicht erhalten; dieselben zersetzen sich beim

(1) Compt. rend. 89, 1217. — (2) JB. f. 1875, 1157. — (3) JB. f. 1868, 378; f. 1869, 332, 334; f. 1875, 389.

Erwärmen. — Isopren verhält sich sehr ähnlich dem mit ihm isomeren, von Reboul (1) dargestellten *Valerylen*.

T. L. Phipson (2) beschreibt als *Characin* den Stoff, welcher den Algen, besonders den Conferven, Oscillarien, Desmideen und den Pflanzen der Gattung Chara den eigenthümlichen sumpfigen Geruch giebt, der sich auch dem Wasser mittheilt, in welchem jene wachsen und von dem man bis jetzt annahm, er rühre von Zersetzungsproducten der Organismen her. Besonders Chara foetida scheint das Characin in beträchtlicherer Menge zu enthalten. Derselbe stellte diese neue *Campherart* aus Palmella cruenta dar. Entweder wurde die Pflanze, welche gut lufttrocken sein mufs, 24 Stunden mit Alkohol ausgezogen; dann verdünnte man den Auszug mit der 15 bis 20 fachen Menge Wasser und nahm, nachdem von Chlorophyllkörnchen decantirt worden war, das Characin mit Aether auf. Oder, besser, man liefs die trockene Pflanze circa 36 Stunden in verschlossenem Gefäfs in Wasser liegen und schüttelte dann das Wasser, in dem Characinhäutchen suspendirt waren, mit Aether aus. Die letztere Methode liefert das reinere Präparat. Characin ist rein weifs, von fettigem Ansehen, ohne Krystallisation; es besitzt einen intensiv sumpfigen Geruch, läfst sich nicht verseifen, verflüchtigt sich an der Luft, schwimmt auf Wasser, dem es seinen Geruch mittheilt und löst sich in Alkohol und Aether. Wird es in geschlossenem Gefäfs mit Wasser erhitzt, so entsteht aus ihm eine bei 83° schmelzende Substanz, die dem vegetabilischen Wachs sehr ähnlich ist.

Chinone.

Th. Zincke und Hof (3) untersuchten die Einwirkung verschiedener *Amine* auf *Phenanthrenchinon*. In alkoholischer

(1) JB. f. 1867, 583, 585. — (2) Chem. News 40, 86. — (3) Ber. 1879, 1641.

Lösung entsteht aus dem Chinon und Ammoniak, wenn eine relativ grofse Menge des letzteren angewandt und bei gelinder Wärme gearbeitet wird, ein *Phenanthrenchinonimid* $C_{14}H_9NO$, welches aus ammoniakhaltigem Alkohol in glänzenden gelben Nadeln vom Schmelzpunkt 158 bis 159° krystallisirt. Durch Erhitzen mit reinem Alkohol wird Chinon zurückgebildet und auf diesen Umstand sind wohl die abweichenden Angaben von Anschütz und Schultz (Seite 585) zurückzuführen. Mit Säuren liefert das Imid rothe, sehr unbeständige Verbindungen, welche durch Wasser unter Abscheidung von Chinon zersetzt werden. Durch Essigsäure- und Benzoësäureanhydrid wird das Imid in eine Verbindung $2\,C_{14}H_9NO - H_2O = C_{28}H_{16}N_2O$ verwandelt, die bei 247° schmilzt, in Aether, Alkohol und Chloroform kaum löslich ist und welche aus Benzol in kleinen bräunlichen compacten Tafeln, sonst in gelben Nadeln krystallisirt. — Erhitzt man Phenanthrenchinon mit alkoholischem Ammoniak einige Tage auf 100 bis 120°, so verschwindet das anfangs entstehende Imid wieder und man erhält grünlichbraune Schuppen eines Gemenges von zwei Körpern, die sich in Alkohol fast nicht lösen, von denen der eine von Essigsäure aufgenommen wird, der andere, in Essigsäure unlösliche, in breiten gelben Nadeln der Formel $C_{28}H_{16}N_2$ sublimirt. Letzteres löst sich in concentrirter Schwefelsäure mit blauer Farbe. Aufser diesen Substanzen entsteht noch eine leicht lösliche basische Verbindung (vgl. v. Sommaruga, Seite 581). — *Methylamin* giebt mit *Phenanthrenchinon* in alkoholischer Lösung 1) wahrscheinlich die Verbindung $C_{14}H_8(O)NCH_3$, die sich in Alkohol schwer löst, aus Benzol in bräunlichen Krystallen erhalten wird und welche mit Salzsäure einen tiefblauen Körper bildet, der sich in alkoholischer Salzsäure mit blauer Farbe löst, von Wasser und wässeriger Salzsäure dagegen in weifse Nadeln eines Chlorhydrats verwandelt wird; 2) eine in Alkohol leicht lösliche Substanz der Formel $C_{14}H_8(NCH_3)_2$. Dieselbe krystallisirt in Prismen vom Schmelzpunkt 185 bis 186°; ihr *Chlorhydrat* $C_{14}H_8(NCH_3)_2$, HCl, in Alkohol fast unlöslich, krystallisirt aus Wasser in Prismen; das *Nitrat*, gleichfalls in Alkohol und auch in Wasser

schwerlöslich, wird aus verdünnter Salpetersäure in Nadeln erhalten; das *Sulfat* bildet warzige Aggregate, das *Oxalat* klare Nadeln oder Prismen.

Th. Zincke und Plimpton (1) konnten aus *Naphtochinon* und Ammoniak eine wohlcharakterisirte Verbindung nicht erhalten; dagegen wirken *Naphtochinon* und *primäre Amine* sehr glatt nach der Gleichung : $2 C_{10}H_6O_2 + NH_2R = C_{10}H_6O_2NR + C_{10}H_6(OH)_2$ auf einander ein. Am leichtesten bildet sich das *Anilinderivat* $C_{10}H_6O_2 . N . C_6H_5$; man erhitzt in alkoholischer Lösung Naphtochinon mit überschüssigem Anilin und fügt dann Wasser und etwas Essigsäure zu. Der Niederschlag wird aus Alkohol unter Zusatz von Thierkohle umkrystallisirt; die Lösung setzt beim Stehen neue Quantitäten der Verbindung ab. Diese bildet glänzend rothe, bei 190 bis 191° schmelzende, sublimirbare Nadeln, die sich in Aether, Benzol und heifsem Alkohol leicht, in kaltem Alkohol und Ligroïn schwierig lösen. Von concentrirter Schwefelsäure wird diese Substanz mit tiefrother Farbe, von alkoholischem Kali unter Purpurfärbung ohne Zersetzung aufgenommen; kocht man letztere Lösung zur Trockne ein, so scheidet Wasser die ursprüngliche Verbindung aus dem braunen Rückstand wieder ab. Dieses Anilinderivat läfst sich nicht acetyliren und wird von concentrirter Salzsäure in Anilinchlorhydrat und einen schwarzen Körper übergeführt. — Durch Reductionsmittel wird die Anilinverbindung in *Naphtohydrochinon* und Anilin verwandelt und diese vereinigen sich wieder, wenn das reducirende Agens erschöpft ist, zu der ursprünglichen Substanz. — Die correspondirende *p-Toluidin*verbindung schmilzt bei 200°, das *Methyl*derivat bei 225°; beide krystallisiren in rothen Nadeln; das *Aethyl*derivat bildet orangegelbe Nadeln vom Schmelzpunkt 139 bis 140° und mufs zur Reinigung längere Zeit mit Thierkohle erhitzt werden. *Diphenylamin* wirkt nur bei Gegenwart von Salzsäure auf *Naphtochinon*; die entstehende Verbindung krystallisirt aus Alkohol in tiefblauen Nadeln. — *Benzochinon* wird von *Anilin* nach dem Schema : $2 C_6H_4O_2$

(1) Ber. 1879, 1644.

$+ 2 C_6H_5NH_2 = C_6H_4O_2(NHC_6H_5)_2 + C_6H_4(OH)_2$ angegriffen; ähnlich wirken *Methyl-* und *Aethylamin; Diphenylamin* giebt auch mit Benzochinon nur bei Gegenwart von Salzsäure eine stahlblaue Verbindung.

E. v. Sommaruga (1) erhitzte *Phenanthrenchinon* (5 g) mit absolutem Alkohol (50 ccm), der mit *Ammoniak* bei gewöhnlicher Temperatur gesättigt war. Die Einwirkung dauerte 30 bis 36 Stunden bei 100°. Neben einem gelbbraunen harzigen Körper entstehen dabei zwei andere, von denen der eine sich in verdünnter Salzsäure löst und daraus als Hydrochlorid sich in orangerothen Nadeln abscheidet, und von denen der andere aus Alkohol in kurzen Nadeln krystallisirt. Die braunen und grünen Substanzen, welche Anschütz und Schultz bei der gleichen Reaction erhielten, wurden von Sommaruga nicht beobachtet (vgl. S. 585). — *Dioxindol* liefert mit *Ammoniak* einen rothen krystallisirenden Farbstoff. — Auf Betrachtungen über die *Constitution* der *Chinone* sei verwiesen.

O. Hesse (2) giebt an, daſs *Chinasäure* wasserfrei krystallisirt und daſs dieselbe schon durch sehr geringe Mengen fremder Substanzen in Lösung gehalten werde. Wird sie mit *Essigsäureanhydrid* 10 Stunden auf 170° erwärmt, so bildet sich *Tetracetylchinasäureanhydrid* als amorphe glasige Masse, die durch Auskochen mit Wasser gereinigt, bei 115° erweicht, bei 124° schmilzt. Durch Magnesia wird sie in Anhydrid und Essigsäure gespalten; Kalkmilch verwandelt auch das Anhydrid in Säure. Beim Erhitzen mit Wasser schmilzt diese Verbindung. — Hesse bestätigt auch die Angaben von Fittig und Macalpine (3) über die Einwirkung von *Brom* auf *Chinasäure;* in der That bildet sich hierbei *Protocatechusäure* nicht direct, sondern aus einem unbekannten Zwischenproducte; neben *Protocatechusäure* entsteht überdieſs eine in Wasser sehr schwer lösliche bromhaltige Säure, die in farblosen Blättchen und Nadeln krystallisirt und nicht mit Bleizucker, wohl aber mit Bleiessig

(1) Ber. 1879, 979. — (2) Ann. Chem. 200, 232. — (3) JB. f. 1873, 627.

einen (gelblichen) Niederschlag giebt. Werden gröfsere Mengen von Protocatechusäure destillirt, so findet auch tiefere Zersetzung unter Kohleabscheidung und Phenolbildung statt. — Wird eine Lösung von Chinasäure in concentrirter *Salzsäure* auf 140 bis 150° erhitzt, so entstehen neben Kohlensäure und Kohle *Hydrochinon* und *p-Oxybenzoësäure*. — Natronhydrat, ebenso wie Kalihydrat, führt Chinasäure sehr leicht in Protocatechusäure über. — *Chinon* läfst sich sehr gut aus siedendem Petroläther oder Ligroïn umkrystallisiren; durch Essigsäureanhydrid, in dem es sich leicht löst, wird es bei 160 bis 170° nach Hesse fast gar nicht verändert, während Sarauw (1) *Diacetylhydrochinon* dadurch erhalten haben will. Hesse fafst das Chinon als *Aldehyd* der noch unbekannten *Chinonsäure* $C_6H_7O_4$ auf. — *Hydrochinon*, welches sich in Petrolbenzin und Chloroform nur sehr wenig löst, verbindet sich bei gewöhnlicher Temperatur und in ätherischer Lösung nicht mit *Phenol*. Beim Erhitzen mit Ferrisulfatlösung auf 100° wird Hydrochinon tiefer zersetzt. *Diacetylhydrochinon*, welches beim Aufbewahren sich vollkommen beständig und geruchlos zeigt, ist gegen Eisenchlorid und Silbernitrat indifferent; durch concentrirte Salpetersäure wird es in *Dinitrodiacetylhydrochinon* $C_6H_2(NO_2)_2(C_2H_3O)_2O_2$ übergeführt, gelbe Blättchen vom Schmelzpunkt 94° und leicht löslich in Aether, Chloroform und starkem Alkohol. Von Ammoniak und Natron wird diese Verbindung mit gelber, manchmal von Natron mit vorübergehend blauer Farbe aufgenommen, Kalkmilch löst sie mit Purpurfarbe und bei der Reduction liefert sie eine sehr veränderliehe Base. Die Haut wird von ihrer Lösung orangegelb gefärbt. — *Dipropionylhydrochinon* krystallisirt aus Alkohol in bei 113° schmelzenden farblosen Blättern, die sich leicht in Aether, Chloroform und Alkohol, wenig in heifsem Wasser lösen. Auch diese Substanz ist gegen Eisenchlorid beständig; durch rauchende Salpetersäure wird sie in lebhafter freiwilliger Reaction in *Mononitrodipropionylhydrochinon* $C_6H_3(NO_2)(C_3H_5O)_2O_2$ übergeführt, welches bei 86° schmilzt, in blafsgelben Nadeln und

(1) Ber. 1879, 680 (Corresp.).

Blättern krystallisirt und an der Luft sich roth färbt. Von Salpetersäure wird dieses Mononitrohydrochinon beim Erwärmen zerstört; von Eisenchlorid wird es nicht verändert. — *Chinhydron* löst sich leicht in warmem Wasser zu übersättigten Lösungen, von Chloroform wird es beim Kochen nur sehr schwer aufgenommen und zum gröfsten Theil in Chinon und Hydrochinon zersetzt. Bezüglich der *Formel* des *Chinhydrons* kommt Hesse zu demselben Resultate wie Nietzky (vgl. S. 584). Nach Ihm zerlegt sich beim Erhitzen mit Essigsäure*anhydrid* auf 160 bis 170° Chinhydron glatt in gleiche Moleküle von Chinon und Diacetylhydrochinon. Auch in Bezug auf *Phenochinon* und das sogenannte *Methylchinhydron* stimmen Hesse und Nietzky vollkommen überein; wohl schon vor Nietzky bewirkte Hesse die Synthese von Phenochinon nach der Gleichung : $C_6H_4O_2 + 2 C_6H_6O = C_6H_4O_2 . 2 C_6H_6O$ und entgegen den Angaben von Wichelhaus (S. 584) findet nach Ihm auch bei der Darstellung von *Methylchinhydron* und bei der Einwirkung von *Chinon* auf *Pyrogallol* Bildung von Hydrochinon nicht statt. Nach Synthese und Analyse kommt dem sogenannten *Methylchinhydron* die Formel $C_6H_4O_2$, $2 C_6H_4(OH)(OCH_3)$ zu, es ist also als *Methylphenochinon* aufzufassen. — *Dimethylhydrochinon* verbindet sich nicht mit Chinon. — *Methylhydrochinon* erhielt Hesse, indem Er *Hydrochinon* mit *Jodmethyl* (1 1/2 Thl.) und Kalihydrat (1/2 Thl.) und etwas Holzgeist im geschlossenen Rohr einige Stunden auf 110 bis 115° erhitzte; durch Aether wurden dann die Methyl- und Dimethylverbindung extrahirt, von denen nur die letztere mit Wasserdämpfen sich verflüchtigt. — Wichelhaus (1) erhielt die *Monoäther* des *Hydrochinons* durch Erhitzen von Hydrochinon mit den *Kaliumalkylsulfaten* und Kalihydrat am Rückflufskühler auf dem Wasserbad. *Dimethylhydrochinon* schmilzt bei 55 bis 56°, *Aethylhydrochinon* bei 66 bis 67°, *Diäthylhydrochinon* bei 71 bis 72°.

Zwischen H. Wichelhaus (2) und R. Nietzky (3) hat sich eine Controverse erhoben, bezüglich der Formel des *Chin*-

(1) Ber. 1879, 1501. — (2) Ber. 1879, 1500. — (3) Ber. 1879, 1979.

hydrons. Ersterer hält frühere (1) Einwände Nietzky's nicht für beweisend, weil der Endpunkt des Nietzky'schen Titrirverfahrens wegen des Nachblassens der Jodstärkefärbung nicht zu erkennen sei. Außerdem sucht Wichelhaus die von Ihm vorgeschlagene Formel (2) durch folgende Versuche zu stützen. Wird *Monomethylhydrochinon* mit einem Ueberschusse an *Chinon* auf dem Wasserbade geschmolzen, so bilden sich zu fast gleichen Mengen *Methylchinhydron* und Chinhydron, von denen nur das erstere sich in Ligroïn löst. Die Methylverbindung krystallisirt in grünlichschwarzen, metallisch schimmernden Blättern mit gezacktem Rand, welche im durchscheinenden Licht rothbraun aussehen. In Wasser und Alkohol sind dieselben, jedoch unter theilweiser Zersetzung, löslich. Wichelhaus nimmt nun an, die Umsetzung sei in erster Phase nach der Gleichung $C_6H_4O_2 + 2C_6H_4(OH)(OCH_3) = C_6H_4(O . O . C_6H_4 . O . CH_3)_2 + H_2$ vor sich gegangen und der nascirende Wasserstoff habe zur Chinhydronbildung die Veranlassung gegeben. Auch das Mengenverhältniß, in welchem Methylhydrochinon und Hydrochinon bei der Reduction von Methylchinhydron entstehen, spricht für die Wichelhaus'sche Ansicht. — Ganz wie die Methylverbindung verhält sich das in ähnlicher Weise gewonnene *Aethylchinhydron* dagegen wirken *Dimethyl-* und *Diäthylhydrochinon* gar nicht auf *Chinon* ein. — Daß in der That die Chinhydronbildung obiger Gleichung gemäß verläuft, glaubt Wichelhaus ferner durch die Bildung von *Chinhydron* bewiesen bei der Einwirkung von *Monochlor-*, *Monobrom-*, *Trichlor-* und *Tetrachlorhydrochinon* auf *Chinon* und von *Tri-* und *Tetrachlorchinon* auf *Hydrochinon*; in diesem Falle finden sich auch *Trichlor-* und *Monochlorhydrochinon* unter den Reactionsproducten. — Jodwasserstoff und Schwefelwasserstoff bilden mit Chinon nur Hydrochinon; trägt man dagegen Chinon in concentrirte Bromwasserstoffsäure ein, so bildet sich nach 24 bis 48 Stunden ein Brei von *Monobromhydrochinon*krystallen. Durch Umkrystallisiren aus Ligroïn wird das Monobromid von höher gebromten Verbindungen (worunter wahr-

(1) JB. f. 1877, 646. — (2) JB. f. 1872, 477.

scheinlich *Dibromhydrochinon*, welches sternförmig gruppirte Nadeln vom Schmelzpunkt 185 bis 186° bildet) getrennt; so gereinigt, bildet es silberglänzende feine Nadeln, die zum Theil unzersetzt sublimiren, bei 110 bis 112° schmelzen und sich in Benzol, Chloroform und, unter Zersetzung, in heifsem Wasser lösen. Dem gegenüber hält Nietzky die Genauigkeit seiner Titrirmethode aufrecht, da schon ein kurzes Bestehenbleiben der Jodstärkefärbung den Endpunkt scharf genug andeute; und gegen die ältere Formel $C_{12}H_{10}O_4$ des Chinhydrons sprechen nach Ihm die von Wichelhaus (1) beschriebenen Verbindungen deshalb nicht, weil dieselben sehr wahrscheinlich zur Reihe des *Phenochinons* gehören. Diesem letzteren kommt überdiefs nach Nietzky's titrimetrischen Analysen die Formel $C_{18}H_{16}O_4$ zu, für welche auch der Umstand spricht, dafs sich 1 Mol. Chinon und 2 Mol. Phenol in Ligroïnlösung glatt zu Phenochinon vereinigen. Aehnlich verhalten sich *Chinon* (1 Mol.) und *Resorcin* (1 Mol.); das aus ihnen entstandene *Resochinon* $C_{12}H_{10}O_4$ krystallisirt in fast schwarzen, das Licht mit granatrother Farbe durchlassenden Nadeln, die bei 90°, wie es scheint unter Zersetzung, schmelzen, und in Wasser, in Alkohol, weniger in Benzol löslich sind. — In einer wässerigen Chinonlösung bildet sich sowohl beim Stehen wie beim Kochen derselben Chinhydron; das Gleiche ist bei der Sublimation des Chinons der Fall, wobei aufserdem eine amorphe braune Substanz entsteht. (Vgl. S. 583).

Die Arbeiten von R. Anschütz und G. Schultz (2) wurden zum Theil bereits besprochen (3). Nachzutragen ist das Folgende. Nicht nur im *Rohphenanthren*, sondern auch im käuflichen sublimirten Anthracen fand sich *Acridin*. — Das Rohphenanthren (100 g), welches circa 80 Proc. Phenanthren, aufserdem auch Methylanthracen, Anthracen, Fluoren, Carbazol und Phenole enthielt, wurde zur *Darstellung* von *Phenanthrenchinon* in zerriebenem Zustande in eine warme Lösung von concentrirter Schwefelsäure (0,5 l), Wasser (1,5 l) und Kaliumdichromat (300 g)

(1) JB. f. 1872, 476 f. — (2) Ann. Chem. **196**, 32. — (3) JB. f. 1877, 658.

eingetragen; nachdem die erste heftige Reaction vorüber, fügt man nochmals Dichromat (300 g) zu und erhitzt, bis das Oxydationsproduct eine krümelige Beschaffenheit angenommen hat. Dasselbe wird dann in concentrirte Schwefelsäure aufgenommen; den Niederschlag, der nach 12 bis 24 Stunden auf Zusatz von Wasser aus dieser Lösung sich ausscheidet, behandelt man successive mit Wasser, kalter verdünnter Natronlauge und, nach dem Trocknen, mit Aether. Anthrachinon und Phenanthrenchinon, welche zurückbleiben, trennt man durch Natriumdisulfit; aus der Lösung scheidet man Phenanthrenchinon zweckmäfsig durch eine schwefelsaure Kaliumdichromatlösung ab. — Auch in der Kälte wird Phenanthren, allerdings langsam und mit schlechter Ausbeute, von Chromsäuremischung zu Phenanthrenchinon oxydirt; noch unvollständiger ist die Oxydation bei Anwendung von Braunstein und Schwefelsäure. — Phenanthrenchinon wird durch Erhitzen 1) mit stark wasserhaltigem Natronkalk in *Fluoren*, *Diphenylenketon* und *Fluorenalkohol*, 2) mit gebranntem Kalk in *Fluoren* und *Diphenylenketon* unter Wasserstoffentwicklung, 3) mit theilweise gelöschtem Kalk in *Diphenyl* und Diphenylenketon übergeführt. Durch mehrtägiges Kochen mit Aetzkali und Barythydrat bildet sich aus ihm neben den früher angegebenen Verbindungen (1) auch Fluorenalkohol. Letzterer entsteht auch beim Kochen von *Diphenylencarbonsäure* mit Barythydrat, neben Diphenylenketon und Kohlensäure. — Aus *Benzoësäure* und *Phtalsäure* wurde mit gebranntem Kalk Benzol und *Diphenyl*, aus *Benzamid* Benzol und Benzonitril (2) erhalten; *Diphensäure* lieferte beim Erhitzen 1) mit gebranntem Kalk Diphenylenketon, Spuren von Diphenyl und einen rothen Körper; 2) mit theilweise gelöschtem Kalk Diphenylenketon, Diphenyl und einen rothen Körper; 3) mit gelöschtem Kalk Diphenyl neben dem rothen Körper. Zinkstaub wirkt wie gelöschter Kalk. — *Phenanthrenchinonimid* giebt beim Erhitzen mit Natronkalk neben Ammoniak und Diphenyl einen in langen Nadeln sublimirenden, stickstoffhaltigen Körper, der auch ent-

(1) JB. f. 1877, 653; f. 1878, 670. — (2) JB. f. 1878, 842.

steht, wenn man Wasser zu der Lösung des JB. f. 1877, 653 beschriebenen grüngefärbten Körpers in concentrirter Schwefelsäure giebt. — Bei Einwirkung von alkoholischem Ammoniak auf Phenanthrenchinon in geschlossenen Gefäfsen entsteht neben noch anderen Substanzen auch eine Base, die bei 255° schmilzt und sich nicht in Wasser, schwer in Aether, leicht in Alkohol löst. Ihr Nitrat ist in Wasser schwer löslich (vgl. auch diesen Bericht, S. 581).

F. R. Japp (1) erhielt beim Eintragen von fein gepulvertem *Phenanthrenchinon* in überschüssiges *Zinkmethyl*, welches so stark mit Aether verdünnt war, dafs es sich nicht mehr von selbst entzündete, unter Gasentwicklung eine weifse *Verbindung* $C_{16}H_{14}O_2$, C_2H_6O, die man am besten aus siedendem überschüssigen Alkohol umkrystallisirt. Aus der heifs filtrirten Lösung setzen sich grofse farblose rechtwinkelige Platten ab, die oft zu Rosetten vereinigt sind und die bei 73° erweichen, bei 77° schmelzen. Die Substanz ist in den gewöhnlichen Lösungsmitteln, Wasser ausgenommen, ziemlich löslich; in fein vertheiltem Zustand längere Zeit der Luft ausgesetzt nimmt sie eine tiefe orange Färbung an und verwandelt sich in eine gummiartige Masse; im Vacuum findet diese Zersetzung nicht statt. Der Alkohol läfst sich der Substanz nicht vollständig entreifsen, ohne dafs dieselbe sich zersetzt. — Wird die Verbindung mehrere Stunden mit Essigsäureanhydrid erhitzt und die Lösung alsdann mit Alkohol versetzt, so bilden sich nach einiger Zeit grofse farblose Prismen eines bei 103° schmelzenden *Acetylderivats* $C_{16}H_{13}O_2$, C_2H_3O.

Nach P. Friedländer (2) krystallisirt *Anthrachinon* rhombisch. Beobachtet wurden : $\infty P(110)$, $\infty \breve{P}\infty(010)$, $0P(001)$. $a : b : c = 0{,}7950 : 1 : ?$; $(110) : (1\bar{1}0) = 76^{\circ}58'$. Optische Axenebene $0P$.

B. Nickels (3) schlägt vor, auf polariskopischem und mikroskopischem Wege *Anthracen* und *Anthrachinon*, die in Benzol aufgelöst werden müssen, neben einander nachzuweisen.

(1) Chem. Soc. J. 35, 526; Ber. 1879, 1806. — (2) Zeitschr. Kryst. 3, 177. — (3) Chem. News 40, 270.

H. v. Pechmann (1) führte eine *Synthese* des *Anthrachinons* aus, die nach Ihm für die jetzt angenommene Formel vollständig beweisend ist (vgl. Jackson und White, dieser Ber., Anthracensynthese). Aus *Bromphtalsäure* (2) wurde nach Friedel und Crafts' (3) Methode mittelst Aluminiumchlorid und Benzol *o-Brombenzoylbenzoësäure,* aus dieser nach Behr und v. Dorp (4) mit concentrirter Schwefelsäure *o-Bromanthrachinon* dargestellt, welches beim Verschmelzen mit Kalihydrat neben einer krystallisirenden Säure *Erythrooxyanthrachinon* (5) liefert. Und letzteres endlich gab, der Oxydation unterworfen, *Phtalsäure*, wodurch, nach v. Pechmann, die Orthostellung des Kohlenstoffpaares in beiden Benzolkernen des Anthrachinons bewiesen ist. — Bromphtalsäure, deren Anhydrid leicht löslich ist und bei 60 bis 65° schmilzt, bildet sich neben geringen Mengen einer isomeren Säure, von welcher sie nicht getrennt werden konnte. Infolge dessen wurde auch eine löslichere krystallisirende Brombenzoylbenzoësäure beobachtet; die Orthosäure bildet farblose, glänzende Krystalle, ist unlöslich in Wasser und Ligroïn, schwer löslich in kaltem Benzol, leicht löslich in Aether, Alkohol, Holzgeist, Chloroform und Ligroïn. Sie schmilzt bei 219 bis 221°. Neben ihr entsteht auch noch in geringer Quantität ein syrupöser Körper. — Der Schmelzpunkt des Erythrooxyanthrachinons wurde zu 190° gefunden (Baeyer und Caro 173 bis 180°; Liebermann 191°). Ein Absorptionsstreifen zwischen Grün und Blau konnte in der schwefelsauren Lösung nicht beobachtet werden; die Absorption ist bei diesem gelben Oxychinon eine ausgedehntere wie bei dem rothen Isomeren.

C. Liebermann (6) erhielt durch mehrstündiges Erhitzen am Rückflußkühler von *anthrachinonmonosulfos. Natrium* mit *Jodwasserstoffsäure* (spec. Gewicht 1,8) und Phosphor (7) *anthracen-*

(1) Ber. 1879, 2124. — (2) JB. f. 1869, 575. — (3) JB. f. 1877, 320, 625. — (4) JB. f. 1874, 541. — (5) JB. f. 1874, 542, 543; f. 1878, 611, 659. — (6) Ber. 1879, 189; vgl. diesen JB. *Chrysazin*verbindungen S. 590. — (7) JB. f. 1877, 597.

hydrürsulfos. Natrium $C_{14}H_{11}SO_3Na + 1/_2H_2O$. Um es zu gewinnen, destillirt man aus der filtrirten Flüssigkeit den Jodwasserstoff ab, bis der Rückstand erstarrt; durch mehrmaliges Umkrystallisiren aus Wasser wird das Salz gereinigt. Es bildet zolllange, sehr voluminöse asbestartige Nadeln, die in kaltem Wasser mäfsig löslich sind und nach Anthracendihydrür riechen. Das *Baryum-* und *Calciumsalz* sind bei 180° getrocknet wasserfrei. In der Kalischmelze liefern diese Salze Anthracen und *Anthracendihydrür;* durch concentrirte Schwefelsäure werden sie zu einer Disulfosäure sulfurirt, welche beim Verschmelzen ein Gemenge von *Oxyanthrachinon* und *Isoanthraflavinsäure* liefert (1). — Anthrachinonsulfos. Natrium liefs sich sehr leicht aus dem technischen Product durch Lösen in heifsem Wasser und Fällen mit Alkohol rein erhalten; es besitzt die Formel $C_{14}H_7O_2(SO_3Na) + H_2O$ und bildet weifse Blättchen. Das *Baryum*salz krystallisirt mit $1 H_2O$ und ist sehr schwer löslich; der flockige Niederschlag besteht aus kleinen Blättchen. Das *Calcium*salz krystallisirt mit $2 H_2O$.

H. v. Perger (2) untersuchte einige Umsetzungen des aus Dinitroanthrachinon gewonnenen *α-Diamidoanthrachinon* (3), welches mit dem direct aus Alizarin durch Ammoniak erhaltenen *o-Diamidoanthrachinon* isomer ist. Zur Darstellung des α-Diamids können auch folgende Methoden benutzt werden, die von J. Fischer (4) herrühren : man erhitzt entweder *Dinitroanthrachinon* mit überschüssigem *Ammoniak* auf 190 bis 200°, dampft die Flüssigkeit ein und sublimirt das dem Rückstand durch Extraction mit Essigäther Entzogene, oder man mischt die Nitroverbindung mit Zinkstaub und fügt dann Ammoniak hinzu; hierbei erhält man unter sehr heftiger Reaction (es ist gerathen, abzukühlen) eine Lösung, die beim Schütteln mit Luft Flocken des Diamids absetzt. Bei ersterer Methode entstehen aufserdem eine Substanz, die sich in kaltem Barytwasser und in Alkalien löst und ferner eine Verbindung, die nur von concentrirter

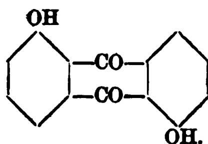
(1) JB. f. 1878, 670. — (2) J. pr. Chem. [2] 19, 209. — (3) JB. f. 1871, 719. — (4) JB. f. 1878, 658.

Schwefelsäure aufgenommen wird. Das Diamid läfst sich leicht acetyliren, doch ist das *Acetyl*product, welches nach mehrfachem Umkrystallisiren aus Aether bei 154° schmolz, nicht frei von Anthrachinon zu erhalten. — Werden 1 Thl. Diamid und 0,8 bis 1 Thl. rauchender, 27 bis 30 Proc. Anhydrid enthaltender Schwefelsäure zusammengebracht und giefst man nach der sehr heftigen Reaction das Product in Wasser, so läfst sich dem entstehenden Niederschlage durch Auskochen mit Wasser *α-Diamidoanthrachinonmonosulfosäure* entziehen. Verwendet man eine relativ gröfsere Menge Schwefelsäure, so entstehen auch Disulfosäuren, und eine schwächere Säure giebt zur Bildung beträchtlicher Quantitäten von schwarzbraunen Condensationsproducten Veranlassung. In heifsem Wasser ist die Monosulfosäure mit blutrother Farbe löslich; aus Alkohol läfst sie sich umkrystallisiren; auch in Essigäther, Eisessig und Schwefelsäure löst sie sich auf, in letzterer mit gelbbrauner Farbe; kaltes Wasser nimmt nur wenig von ihr auf; in Aether, Benzol, Petroleumäther und Nitrobenzol ist sie unlöslich. Durch Essigsäureanhydrid wird die Sulfosäure in ein Acetylderivat übergeführt, das sich in Wasser mit brauner Farbe löst. Mit Alkalien giebt die Sulfosäure kirschrothe Lösungen, aus denen sich bei Gegenwart von überschüssigem Alkali die betreffenden Salze in braunen Flocken oder Krystallen absetzen. Mit Barytwasser, mit Blei- und Eisenacetat entstehen in den wässerigen Lösungen der Säure braune Niederschläge; das mit Baryumchlorid erhaltene, aus heifsem Wasser krystallisirende *Baryumsalz* ist wasserfrei. — Durch Schmelzen mit Aetzkali wird die Sulfosäure in *Alizarin* und kleine Mengen von *Flavopurpurin* (von Disulfosäure herrührend), durch salpetrige Säure in Anthrachinon und die gewöhnliche *Anthrachinonsulfosäure* verwandelt.

C. Liebermann und J. Dehnst (1) geben zur *Darstellung* von *Anthrarufin* und *Chrysazin* (2) die nachstehende Vorschrift. *α-* und *β-anthracendisulfos. Natrium* werden einige Zeit mit roher Salpetersäure gekocht; nach dem Erkalten ist fast die Gesammt-

(1) Ber. 1879, 1287. — (2) JB. f. 1878, 610, 857, 858.

menge der *anthrachinonsulfos. Salze* ausgeschieden und zur Reinigung brauchen dieselben nur mehrmals mit Wasser abgedampft oder trocken auf 120° erhitzt und dann aus Wasser umkrystallisirt zu werden. *χ-anthrachinonsulfos. Natrium,* dem Chrysazin entsprechend, krystallisirt mit 4 Mol. Wasser in schwerlöslichen schwefelgelben Prismen; *ρ-anthrachinonsulfos. Natrium,* zum Anthrarufin gehörig, bildet leicht lösliche, schwach ledergelbe Prismen mit 5 Mol. Wasser. Beim Verschmelzen mit dem sechsfachen Gewicht Kalihydrat werden aus ihnen zuerst Chrysazin und Anthrarufin in normaler Menge gebildet; bei stärkerem und schnellem Erhitzen erhält man aus beiden Säuren dasselbe *Oxychrysazin,* welches kleine rothe, sublimirbare Nadeln bildet. *Triacetyloxychrysazin* krystallisirt in gelben Nadeln. *Oxychrysazin* und *Oxyanthrarufin* sind mithin *identisch.* Die Färbung, welche sie mit Alkalien geben, ist sehr abhängig von der Menge der letzteren; nur bei überschüssigem Alkali erhält man eine rein kornblumenblaue, sonst eine violette resp. rothviolette Lösung. — Wenn die Schmelzperiode bei der Oxychrysazindarstellung verlängert wird, so lassen sich dann in der Schmelze *Salicylsäure* und *m-Oxybenzoësäure* nachweisen und zwar in besonders beträchtlicher Menge, wenn man die Schmelze lange Zeit bei einem etwas unter der Bildungstemperatur des Oxychrysazins liegenden Wärmegrad hält; die beiden Säuren treten zu gleichen Theilen auf und hieraus folgt für das Oxychrysazin resp. Oxyanthrarufin die Constitutionsformel :



— Aus *Anthrachinonmonosulfosäure* wurde *Benzoësäure, Protocatechusäure* und *Paraoxybenzoësäure* (1) durch Schmelzen mit Kali bei hoher Temperatur erhalten. — *Anthracensulfosäuren* scheinen sämmtlich beim Erhitzen ihrer Natronsalze mit roher Sal-

(1) Ber. 1879, 1597.

petersäure glatt in die entsprechenden *Anthrachinonsulfosäuren* überzugehen.

J. L. Macmillian (1) giebt eine Zusammenstellung über das von *Chrysophansäure* Bekannte, vorzüglich auch in Hinsicht auf natürliches Vorkommen und therapeutische Eigenschaften; die Arbeiten von Liebermann und Seidler (2) und von Keufsler (3) sind nicht berücksichtigt.

A. Adler (4) fand, dafs die Sublimate, die sich bei der technischen Destillation des *Pyropissit*, einer Braunkohlenart der Provinz Sachsen, bilden, wesentlich aus *Chrysen* (5) bestehen. — *Dibromchrysochinon* $C_{18}H_8Br_2O_2$, durch Einwirkung von Brom auf Chrysochinon erhalten, krystallisirt in rothen Blättchen vom Schmelzpunkt 160 bis 165°; es löst sich in Alkohol und Benzol, wenig in Aether. Beim Erhitzen zersetzt es sich; von concentrirter Schwefelsäure wird es mit rother Farbe, von alkoholischem Kali mit brauner Farbe aufgenommen und zwar im letzten Falle ohne dafs sich Chinon rückbildet. — *Dinitrochrysochinon*, durch Auflösen von Chrysochinon in Salpetersäure vom spec. Gewicht 1,4 erhalten, krystallisirt in rothen, bei 230° schmelzenden Nadeln, die sich in Alkohol, Eisessig, Aether und Benzol schwer lösen und die beim Erhitzen zum Theil sublimiren, zum Theil unter Verpuffung verkohlen. — *Tetranitrochrysen* und *Brom* reagiren direct auf einander unter Bildung von *Tribromdinitrochrysen*, welches aus Alkohol in gelbrothen Nadeln krystallisirt. In Benzol und Aether löst es sich weniger leicht als wie in heifsem Alkohol. — Versuche, diese Nitroverbindungen zu reduciren, gaben harzige oder amorphe Sustanzen. — *Chrysochinondisulfos. Baryum* krystallisirt in wasserfreien, hygroskopischen Octaëdern; es zersetzt sich unter Rothfärbung sehr leicht. — Zur *Analyse schwer oxydirbarer Substanzen* empfehlen Gifsmann und Adler, dieselben mit grobem Quarzpulver gemengt im Sauerstoffstrom zu verbrennen und zwar wird das Kupferoxyd vollständig durch Quarzpulver ersetzt; der Quarz mufs eisenfrei sein.

(1) Pharm. J. Trans. [3] 9, 755. — (2) JB. f. 1878, 668. — (3) JB. f. 1878, 966. — (4) Ber. 1879, 1889. — (5) JB. f. 1867, 599, 604; f. 1870, 572; f. 1874, 488.

Säuren der Fettreihe.

R. Fittig (1) bespricht die Bildung von ungesättigten Kohlenwasserstoffen aus den *Additionsproducten der ungesättigten Säuren* unter dem Einflufs des Wassers und besonders der Alkalien. Diese Zersetzung erleiden namentlich die *Bromhydroäthylcrotonsäure*, *Bromhydrotiglinsäure* (2), *Bromhydrozimmtsäure* (3) und deren von Perkin (4) dargestellte Homologe. Dagegen wird eine andere Klasse von Säuren, z. B. β-Bromisobuttersäure und Monobromhydratropasäure (5), theils in Bromwasserstoff und die ungesättigte Säure, theils in die entsprechende Oxysäure übergeführt. Von den Formeln der Bromhydrotiglinsäure $CH_3\text{-}CH_2\text{-}CBr\langle^{CH_3}_{COOH}$ und Bromhydrozimmtsäure $C_6H_5\text{-}CH_2\text{-}CHBr\text{-}COOH$ ausgehend, kommt Fittig zu dem Schlufs, dafs die Bildung ungesättigter Kohlenwasserstoffe nur bei denjenigen Säuren stattfinde, bei welchen das Halogen und die Carboxylgruppe an ein und dasselbe Kohlenstoffatom gebunden sind. — E. Erlenmeyer (6) sowie F. Barisch (7) sprechen sich gegen die gebräuchliche Annahme der Constitution der Zimmtsäureadditionsproducte aus und betrachten die aus Zimmtsäure und Bromwasserstoff entstehende Säure (Glaser's α-Bromhydrozimmtsänre) als β-Säure $C_6H_5\text{-}CHBr\text{-}CH_2\text{-}COOH$. Fittig (8) giebt die Möglichkeit auch dieser Annahme zu, weniger aus den von Erlenmeyer angeführten Gründen, als wegen der dadurch erleichterten Erklärung der Styrolbildung.

V. v. Richter (9) stellt Betrachtungen über die *ungesättigten Verbindungen*, insbesondere die ungesättigten Säuren an und spricht sich gegen die von Fittig befürwortete Annahme von zweiwerthigen Kohlenstoffatomen aus. R. Fittig (10) antwortet.

(1) Ann. Chem. **195**, 169. — (2) Dieser JB., weiter unten. — (3) JB. f. 1877, 788. — (4) Daselbst, 379. — (5) Dieser JB., aromatische Säuren. — (6) Ber. 1879, 1607. — (7) Dieser JB., aromatische Säuren. — (8) Ann. Chem. **200**, 87. — (9) J. pr. Chem. [2] **20**, 178. — (10) Ann. Chem. **200**, 96.

G. C. Thomson (1) hat die *Zersetzung* einer Anzahl *halogenisirter Fettsäuren durch Wasser* untersucht. 1. *Monochloressigsäure.* Thomson bestimmte den Zersetzungsgrad einer am Rückflusskühler kochenden 10 procentigen Lösung durch zeitweilige Bestimmung der Salzsäure und fand (2):

Dauer des Koches in Stunden :	1	$2^1/_2$	$4^1/_2$	$6^1/_2$	$9^1/_2$	$12^1/_2$	22	30
Zersetzte Procente $C_2H_3ClO_2$:	2,9	5,1	11,1	15,1	19,4	26,9	39,0	46,4.

Am schnellsten verläuft die Zersetzung bei einer 5 procentigen Lösung, wo sie nach 4 Tagen 86 Proc., nach 8 Tagen 100 Proc. beträgt. Durch Eindampfen unter wiederholtem Wasserzusatz zur Vertreibung der Salzsäure (3) erhält man direct reine farblose *Glycolsäure.* Einmal wurde diese in grofsen wasserhellen, etwas zerfliefslichen monoklinen Krystallen beobachtet, an denen Groth die Flächen fand : m = ∞P(110), q = $\text{P}\infty$(011), b = ∞P∞(010), darnach tafelartig. Meist fehlen die hinteren Flächen q und m. Annähernde Winkelmessungen $\beta = 65^0$, m : b = 32^0, q : b = $39{,}5^0$. Hieraus folgt a : b : c = 1,77 : 1 : 1,34. Die Auslöschung macht einen sehr spitzen Winkel, 5 bis 10^0 mit der Kante m : b. — 2. *α-Brompropionsäure,* wird beim Kochen mit Wasser leicht und wenn nicht ganz, so doch nahezu vollständig innerhalb 30 Stunden in *Aethylidenmilchsäure* und Bromwasserstoff zerlegt. — 3. Zur vollständigen Zersetzung von 117 g *β-Jodpropionsäure* (in dem 25 fachen Gewicht Wasser gelöst) war nur 16 stündiges Kochen erforderlich. Die Flüssigkeit wurde dann unter Zusatz von etwas rothem Phosphor destillirt. Das Destillat enthielt *Acrylsäure,* der Rückstand *Hydracrylsäure* und zwar hatten sich in der ersteren Richtung 9,5 Proc., in der letzteren 90,5 Proc. der β-Jodpropionsäure gespalten. — 4. Zur vollständigen Zersetzung von 100 g

(1) Ann. Chem. 200, 75. — (2) Vgl. Buchanan, JB. f. 1871, 115. — (3) Bei zu langem Erhitzen auf dem Wasserbade bildet sich ein Anhydrid, welches die Krystallisation verhindert, wie schon Fahlberg (JB. f. 1873, 537) fand. Thomson bemerkte, dafs dieses Anhydrid nur in siedendem Wasser gelöst und nicht lange damit gekocht, sich wieder aus der Lösung ausscheidet.

a-Brombuttersäure genügt 35 stündiges Kochen nicht. Die Producte bestanden in *a-Oxybuttersäure* und *Crotonsäure*. — 5. *Bromisobuttersäure* wird durch 27 stündiges Kochen ihrer vierprocentigen Lösung vollständig zerlegt in *Oxyisobuttersäure* und zum kleineren Theil (8 Proc.) in *Methacrylsäure*. Die Zersetzung der substituirten Fettsäuren durch Kochen mit Wasser ist in vielen Fällen das geeignetste Verfahren zur Darstellung der Säuren der Milchsäurereihe.

R. Andreasch (1) weist darauf hin, dafs, wie schon Lorin nachgewiesen, das Product der trockenen Destillation von *ameisens. Ammonium* nicht Blausäure, sondern *Formamid* ist, trotzdem das Gegentheil in fast allen Hand- und Lehrbüchern (2) angegeben wird. Selbst die zuletzt übergehenden Antheile (hierin irrt auch Lorin) enthalten nur Spuren von Cyanwasserstoff.

A. Deutsch (3) hat die *homologen Aether* der *Orthoameisensäure* dargestellt und es hierbei zweckmäfsig gefunden, in ein Gemisch der verschiedenen Alkohole mit Chloroform und trockenem Aether das Natrium allmählich einzutragen (Verhältnisse für Orthoameisensäureäthyläther 12 Thl. Chloroform, 7 Thl. Natrium und 14 Thl. Aethylalkohol). Die Reaction verläuft um so träger, je höher das Molekulargewicht des angewendeten Alkohols ist. Folgende Tabelle enthält die Siedepunkte und spec. Gewichte der Aether, letztere bei 23° genommen und auf Wasser von 23° bezogen:

	Siedepunkt	Spec. Gewicht
Orthoameisensäure-Methyläther	101 bis 102°	0,974
„ Aethyläther	145 „ 147°	—
„ Propyläther	196 „ 198°	0,879
„ Isobutyläther	220 „ 222°	0,861
„ Isoamyläther	265 „ 267°	0,864.

Der Isoamyläther ist nicht mehr ganz ohne Zersetzung destillirbar. — Versuche, die Homologen von Bassett's Orthokoh-

(1) Ber. 1879, 973; Wien. Acad. Ber. (2. Abth.) 79, 945. — (2) Z. B. neues Handwörterbuch 1, 370. — (3) Ber. 1879, 115.

lensäureäther durch Einwirkung von Natrium und Alkoholen resp. der Natriumäthylate auf Chlorpikrin oder Tetrachlorkohlenstoff darzustellen, hatten ein negatives Resultat.

Bardy (1) bespricht die *Verunreinigungen* und die *Gehaltsbestimmung* des *Eisessigs*. Verunreinigungen durch Schwefelsäure, Salzsäure, Salpetersäure sind selten, häufiger solche durch Ameisensäure und Furfurol. Letzteres erkennt man an der durch Zusatz von Anilin eintretenden Rothfärbung; man entfernt es durch Destillation der Essigsäure mit etwas Chromsäure. Die Essigsäure löst um so mehr Terpentinöl, je wasserärmer sie ist; solche von mindestens 97 bis 98 Proc., welche insbesondere für photographische Zwecke zu empfehlen ist, löst das 8- bis 10fache ihres Volumens an Terpentinöl.

L. Danesi (2) giebt an, daſs bei längerem Kochen von *Essigsäure* oder Kaliumacetat mit einer wässerigen Lösung von Kaliumdichromat ein Theil der Essigsäure unter Kohlensäureentwicklung oxydirt werde.

C. Hell und O. Mühlhäuser (3) berichtigen Ihre (4) Angaben über Additionsproducte von Brom und Essigsäure dahin, daſs dieselben (wie auch schon Steiner (5) gefunden) stets Bromwasserstoff enthalten. Ihre Bildung erfolgt nur bei Gegenwart des letzteren und die auſserordentliche Beschleunigung, welche dieselbe durch Anwesenheit von Schwefelkohlenstoff erfährt, ist ebenfalls darauf zurückzuführen, daſs der Schwefelkohlenstoff in freilich ganz unerklärter Weise die Entstehung von Bromwasserstoff veranlaſst. Fügt man zu einer gesättigten Lösung von Bromwasserstoff in Eisessig steigende Mengen Brom, so entstehen unter Bromwasserstoffentwicklung verschiedene krystallisirbare Verbindungen, von denen jedoch eigentlich nur eine beständig ist, welche annähernd der Formel $(C_2H_4O_2 . Br_2)_4HBr$ entspricht, während die mit kleineren Mengen Brom erhaltenen an der Luft und zumal im Kalkexsiccator Bromwasserstoff und

(1) Monit. scientif. [3] 9, 900 aus Bull. soc. de photographie, mars 1879. — (2) Gazz. chim. ital. 9, 420; Ber. 1879, 2366 (Corresp.). — (3) Ber. 1879, 727, 782, 785. — (4) JB. f. 1878, 675. — (5) JB. f. 1874, 559.

Essigsäure verlieren und (falls sie sich nicht vorher ganz verflüchtigen) allmählich in die obige Verbindung übergehen. Dieselbe entsteht auch bei Anwendung eines Ueberschusses von Brom, welcher dann unverbunden bleibt und bei Anwendung von Schwefelkohlenstoff in der früher beschriebenen Weise. Wird Eisessig mit Brom in zugeschmolzenen Röhren im Wasserbade erhitzt, so steigt der Substitutionsgrad, also der Bromwasserstoffgehalt, der Mischung in geometrischer Progression und entspricht nach 42 Stunden obiger Formel; der Röhreninhalt ist alsdann vollständig krystallinisch erstarrt. — Auch in Lösungen von Chlorwasserstoff in Essigsäure bewirkt ein Zusatz von Brom die Bildung nadelförmiger Krystalle, welche etwas heller gefärbt sind als die entsprechenden Bromwasserstoffverbindungen. Sie sind ebenfalls um so zersetzlicher, je weniger Brom angewendet wurde und die eigentlich beständige Verbindung ist auch hier $(C_2H_4O_2 . Br_2)_4 . HCl$. Dieselben theilen bei dieser Gelegenheit Näheres über die Absorption von Brom- und Chlorwasserstoff in Eisessig mit. Die bei 11° gesättigte Lösung von Bromwasserstoff enthält 40,8 Proc. des letzteren und verliert ihn successive beim Durchleiten von Luft. Die bei 4° gesättigte Lösung von Chlorwasserstoff in Eisessig enthält 21,4 Proc. Chlorwasserstoff und raucht stark.

B. Aronheim (1) konnte das *essigsaure Chlor* von Schützenberger nicht gewinnen, sondern erhielt nach beiden von Letzterem angegebenen Methoden nur Gemische von Essigsäureanhydrid und Unterchlorigsäureanhydrid, welche letzteres beim Erwärmen auf 30°, leichter noch im Luftstrome selbst bei Temperaturen weit unter 0° größtentheils verlieren. Auch konnte Er durch Einwirkung solcher Gemische auf Jod nur Jodsäureanhydrid und Jodtrichlorid erhalten, dagegen nicht das *essigsaure Jod* (2) Schützenberger's.

P. Schützenberger (3) erhält den Angaben von Aronheim (im vorhergehenden Artikel) gegenüber die Existenz des essigs. Chlors und essigs. Jods aufrecht, indem Er u. A. bemerkt,

(1) Ber. 1879, 26. — (2) JB. f. 1868, 504. — (3) Bull. soc. chim. [2] 31, 194.

dafs Er die Verbindungen seit drei Jahren in Seinen Vorlesungen darstelle, dafs Er und Lippmann aus Aethylen und essigs. Chlor direct Glycolacetochlorhydrin und Silva und Prudhomme analoge Verbindungen mit Amylen und Acetylen erhalten haben.

A. P. N. Franchimont (1) findet, entgegen der gebräuchlichen Annahme und in Uebereinstimmung mit Dibbits und Berthelot, dafs das *Zinkacetat* nicht 3, sondern nur 2 Mol. Krystallwasser enthält. Der Schmelzpunkt des wasserhaltigen Salzes im Capillarröhrchen liegt bei 235 bis 237°, der des wasserfreien (bei 100° getrockneten) bei 241 bis 242°. Bei dieser Temperatur (unter vermindertem Druck schon bei niederer) sublimirt das Salz.

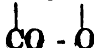
A. P. N. Franchimont (2) empfiehlt zur Darstellung von *Essigsäureestern* Erhitzen mit Essigsäureanhydrid und etwas geschmolzenem Chlorzink. Die Reaction verläuft sehr schnell. Aus Cellulose wird so das vollständig acetylirte Product erhalten. Auf Mannit ist die Wirkung sehr heftig, aber doch glatt und liefert den bei etwa 120° schmelzenden *Hexaäthylmannit*. Mit Glycerin war die Reaction so heftig, dafs Explosion stattfand.

Nach O. Mügge (3) krystallisirt *p-Bromacetanilid* $C_6H_4BrNH.COCH_3$ (Schmelzpunkt 166°) monoklin. a : b : c = 1,5620 : 1 : 0,7221. β = 62°46′49″. Beobachtete Flächen M = $\infty P \bar{\infty}$ (100), T = $\infty P \grave{\infty}$ (010), o = 0 P (001), b = ∞ P (110), a = $\infty P \bar{2}$ (210), c = $\infty P \grave{2}$ (120), n = $P \grave{\infty}$ (011), m = − 2 $P \bar{\infty}$ (201). Fundamentalwinkel M : n = 112°38′, m : M 147°14′, m : n = 136°46′. Die Krystalle sind kurz säulenförmig, M vorwiegend und perlmutterglänzend, die übrigen Flächen stark glasglänzend. Vollkommen spaltbar parallel m, die Spaltfläche hat diamantähnlichen Glanz. Ebene der optischen Axen ist $\infty P \grave{\infty}$. Negative Bissectrix unter 54°49′ für Na-Licht geneigt gegen c im stumpfen

(1) Ber. 1879, 11. — (2) Ber. 1879, 2059. — (3) Inauguraldissertation; Göttingen 1879; Ann. Phys. Beibl. 3, 850.

Winkel a/c. 2H(Li) = 110°, (Na) = 110°55′, (Tl) = 111°48′. Sehr energische Doppelbrechung. — *p-o-Bromacetanilid* $C_6H_3Br_2NH$. $COCH_3$ (Schmelzpunkt 146°) krystallisirt ebenfalls monoklin. a : b : c = 0,8132 : 1 : 0,6895; β = 77°3′34″. Beobachtete Flächen b = $\infty P(110)$, n = $P\grave{\infty}(011)$, p = $0P(001)$, T = $\infty P\grave{\infty}(010)$. Fundamentalwinkel b : b = 103°12′, n : b = 101°35′, n : n = 112°12′, T = $\infty P\grave{\infty}$ (010). Die Krystalle sind lang- oder kurz säulenförmig. Durch Umkrystallisiren wurden nach T tafelförmige Krystalle erhalten. Gute Spaltbarkeit nach p, die Spaltfläche zeigt wie auch n und p seidenartigen Perlmutterglanz. Ebene der optischen Axen senkrecht zu T. $2H_a$(Na) = 75°55′, (Tl) = 77°30′. Starke negative Doppelbrechung.

J. Zimmermann (1) stellte *Phenylbetaïn* dar durch Digeriren von Monochloressigsäure mit Dimethylanilin in ätherischer Lösung. Das *salzs. Phenylbetaïn* $CH_2 . N(CH_3 . CH_3 . C_6H_5)$. HCl



fällt aus der concentrirten Lösung durch Aether in schönen weißen Nadeln und giebt mit Platinchlorid ein schön krystallisirendes Doppelsalz von röthlichgelber Farbe. Monochloressigsäureäther und Dimethylanilin vereinigen sich, einige Zeit im verschlossenen Röhren auf 100° erhitzt, direct zu *Phenylbetaïnäthylchlorid*, welchem nach der Analyse seines in gelben Blättchen krystallisirenden Platindoppelsalzes die Formel $C_{12}H_{18}ClNO_2$ zukommt. Es bildet lange, verästelte, an der Luft zerfließliche Nadeln. Beide Chloride geben mit feuchtem Silberoxyd stark alkalisch reagirende zerfließliche Hydroxyde, die mit Begierde Kohlensäure anziehen.

Nach H. Schmidt (2) gelingt die zuletzt von Hübner und Müller (3) vergeblich versuchte Darstellung des *neutralen Essigsäureglycerinäthers* sehr leicht durch 40 stündiges gelindes Sieden von Glycerin mit 2 Thl. Eisessig am Rückflußkühler.

(1) Ber. 1879, 2206. — (2) Ann. Chem. 200, 99. — (3) Zeitschr. f. Chem. N. F. 6, 343.

Nach dem Abdestilliren, Lösen in Wasser und Ausschütteln mit Aether siedet das *Triacetin* constant bei 267 bis 268° (Quecksilberfaden im Dampf); 1 g löst sich bei 27° in 5,6 g Wasser.

W. Winogradoff (1) machte eine vorläufige Mittheilung über die Einwirkung von *Aluminiumchlorid* auf *Acetylchlorid*, nach welcher 1 Mol. des ersteren auf 4 Mol. Acetylchlorid unter Entbindung von 4 Mol. Chlorwasserstoff und Bildung einer festen Masse einwirkt.

L. Henry (2) hat die Producte der trockenen Destillation des *trichloressigs. Natriums* untersucht und hierbei erhalten: a) Kohlenoxyd, Kohlensäure und Phosgengas, b) Trichloracetylchlorid und als secundäre Producte Trichloressigsäure und ihr Anhydrid, c) als Nebenproducte die Chlorkohlenstoffe C_2Cl_6 und vielleicht C_2Cl_4.

Senfölessigsäure COOH . CH_2 . CNS (3) krystallisirt nach P. Friedländer (4) im rhombischen System. a : b : c = 0,8894 : 1 : 1,2677. Combination o = P(111), c = 0P (001). In der Regel dick tafelförmig nach c. Winkel o : o = 82°52′, o : c = 62°20′. Optische Axenebene c, b erste Mittellinie. An zwei Platten senkrecht zu b und a wurden für Na-Licht gefunden $2H_a$ = 76°20′ $2H_o$ = circa 145°. Dispersion äufserst gering, $\rho > v$. Doppelbrechung negativ. Unvollkommen spaltbar nach b.

Forcrand (5) hat den bisher nicht mit Sicherheit bekannten *Nitroëssigsäureäther* $CH_2(NO_2)CO_2C_2H_5$ durch Wechselwirkung von Monobromessigsäureäther und Silbernitrit erhalten. Derselbe bildet eine ähnlich dem Salpeteräther riechende Flüssigkeit vom spec. Gewicht 1,133 bei 0°, welche bei 151 bis 152° siedet, übrigens bei jeder Destillation eine partielle Zersetzung erleidet. Durch Reduction mittelst Zinn und Salzsäure wird der Aether in Amidoëssigsäure übergeführt.

J. Lewkowitsch (6) hat ebenfalls *Nitrofettsäuren* durch Zersetzung halogenisirter Fettsäuren mit Silbernitrit erhalten (7).

(1) Ber. 1879, 1486 (Corresp.). — (2) Ber. 1879, 1844. — (3) JB. f. 1874, 818. — (4) Zeitschr. Kryst. 3, 174. — (5) Compt. rend. 88, 974; J. pr. Chem. [2] 19, 487. — (6) J. pr. Chem. [2] 20, 159. — (7) Versuche, *Capronsäure* und *Stearinsäure*

Den *Nitroëssigsäureäther* $CH_2(NO_2)CO_2C_2H_5$ erhielt Er, wiewohl nicht ganz rein, als eine zwischen 150 und 160° siedende Flüssigkeit durch Einwirkung von Silbernitrit auf *Jodessigsäureäther* (dargestellt durch Erhitzen von Chloressigsäureäther mit Jodkalium und 96 procentigem Alkohol auf dem Wasserbade bei Lichtabschlufs). Glatter verläuft die Zersetzung des Silbernitrits mit *β-Jodpropionsäureäther* (1) beim Erwärmen auf dem Wasserbade. Durch fractionirte Destillation des Products erhält man aufser einer bei 225° siedenden Flüssigkeit den bei 161 bis 165° siedenden *β-Nitropropionsäureäther* $CH_2(NO_2)$. $CH_2 . CO_2C_2H_5$ als farblose Flüssigkeit von ätherischem Geruch. Er löst sich in Kalilauge beim Schütteln allmählich auf; die Lösung enthält *keine* salpetrige Säure, sondern das Kaliumsalz der *Nitropropionsäure*. Leichter und reiner erhält man letztere direct aus der β-Jodpropionsäure durch Behandlung der concentrirten wässerigen Lösung mit Silbernitrit. Man mufs 2 Aeq. des letzteren anwenden, weil das Nitrit durch die freie Nitropropionsäure unter Entwicklung von salpetriger Säure zersetzt wird. Nach Fällung des gelösten Silbers durch Salzsäure und Aufnehmen in Aether wird die Nitropropionsäure als eine weifse Krystallmasse erhalten, die man durch Pressen zwischen Papier und Umkrystallisiren aus Chloroform reinigt. Sie bildet perlmutterglänzende Schüppchen, schmilzt bei 66 bis 67° und zersetzt sich bei 160°; sie brennt mit fahler Flamme. In Wasser, Alkohol und Aether ist sie sehr leicht löslich, fast unlöslich in Petroleumbenzin, leicht in warmem, fast nicht in kaltem Chloroform. Die Salze sind in Wasser leicht löslich, können aber

vermittelst Salpetersäure nach andern als den schon früher angewendeten Methoden zu nitriren, hatten ein negatives Resultat, indem aus ersterer, insofern überhaupt eine Einwirkung stattfand, Oxalsäure, aus letzterer Oxalsäure und Korksäure gewonnen wurde. — (1) Bei der Darstellung dieses Aethers durch Einleiten von Salzsäure in die alkoholische Lösung der Säure (Wislicenus und Limpach, JB. f. 1878, 720) entstehen grofse Mengen von Aethyljodid, wodurch die Ausbeute sehr vermindert wird. Vortheilhafter ist die Darstellung durch Erhitzen der alkoholischen Säurelösung mit wenig Schwefelsäure.

nicht unverändert aus der Lösung gewonnen werden. — Bei der Reduction der β-Nitropropionsäure mit Zinn und Salzsäure wurde β-*Alanin* erhalten.

Nach P. Cazeneuve (1) bildet sich beim Erhitzen von *essigs. Kupfer* mit $2^1/_2$ Thl. Wasser auf 200⁰ *Glycolsäure* und etwas Kohlensäure unter Abscheidung von krystallisirtem Kupferoxydul. Erhitzt man (2) *ameisens. Kupfer* mit wässerigem Ammoniak auf 150⁰, so erscheint nach 5 Stunden die Flüssigkeit entfärbt, während die Wandungen der Röhren mit Kupferblättchen bekleidet sind. Wird die Lösung mit Luft geschüttelt, filtrirt und mit dem gleichen Volum alkoholischem Ammoniak vermischt, so hinterläfst sie beim Verdunsten Krystalle von *kohlens. Kupferammonium* $CO_3Cu(NH_3)_2$. *Oxalsäure* verhält sich wie Ameisensäure.

Nach C. Böttinger (3) krystallisirt *glycols. Calcium* aus verdünnten kalten Lösungen stets mit 4 Mol. Wasser, entsprechend der Formel $(C_2H_3O_3)_2Ca + 4H_2O$, dagegen bei rascher Abscheidung aus stark eingeengten und übersättigten Lösungen mit 3 Mol. Krystallwasser.

Versetzt man nach C. Böttinger (4) eine alkoholische Lösung von Glyoxylsäure mit alkoholischem Ammoniak unter Vermeidung von Erwärmung, so scheidet sich ein weifses, bald zusammenbackendes Pulver aus, welches nicht völlig rein erhalten werden konnte, im Wesentlichen aber als *amidoglyoxyls. Ammoniak* anzusehen ist. Wäscht man es nämlich mit absolutem Alkohol, löst es dann in Wasser und fügt Chlorcalcium hinzu, so fällt *amidoglyoxyls. Calcium* $(C_2H_4NO_3)_2Ca$ aus. Dasselbe ist in kaltem Wasser unlöslich, von kochendem wird es ebenfalls nicht gelöst, aber zersetzt, unter Gelbfärbung und Entweichen von Ammoniak. Auch das trockene Salz verliert bei 100⁰ Wasser und Ammoniak. — Das alkoholisch-ammoniakalische Filtrat des ursprünglichen Niederschlags färbt sich all-

(1) Compt. rend. 89, 525. — (2) Bull. soc. chim. [2] 32, 277. — (3) Ber. 1879, 464; Ann. Chem. 196, 227; vgl. JB. f. 1874, 570. — (4) Ber. 1879, 244.

mählich dunkel purpurroth und scheidet ein braunrothes Pulver aus, welches sich in Wasser mit intensiv kirschrother, in Salzsäure mit scharlachrother Farbe löst und an der thierischen Membran haftet.

Derselbe (1) hat Seine (2) Untersuchungen über *Glyoxylsäure* im Zusammenhange mitgetheilt. Unter Verweisung auf die früheren Referate sei hier nur bemerkt, daſs die Glyoxylsäure bei der Behandlung mit Silberoxyd und Schwefelwasserstoff gröſstentheils in *Thioglycolsäure* übergeht; daneben bildet sich *Thiodiglycolsäure* und ein Oel von der Zusammensetzung $(C_2H_2S_2O)_n$.

B. Freytag (3) hat einige *Derivate der Propionsäure* dargestellt. *Salzs. Lactylsulfoharnstoff* $CS\begin{matrix}\diagup NH\text{-}C_2H_4 \\ \quad\;\; | \\ \diagdown NH\text{-}CO\end{matrix}$, HCl entsteht bei 5 ständigem Erhitzen von Sulfoharnstoff mit Monochlorpropionsäureäther auf 100° und krystallisirt beim Erkalten des Röhreninhalts. Durch nochmaliges Umkrystallisiren aus Wasser erhält man daraus den freien *Lactylsulfoharnstoff*. Eine heiſse Lösung von Sulfoharnstoff in Propionsäureanhydrid erstarrt beim Erkalten zu krystallinischem *Propionylsulfoharnstoff* $CS\begin{matrix}\diagup NH_2 \\ \diagdown NH\text{-}C_3H_5O\end{matrix}$. Durch Erhitzen von α-Monochlorpropionsäureäther mit Rhodankalium auf 150 bis 160° wird *Rhodanpropionsäureäther* erhalten, welcher für sich nicht ohne Zersetzung, aber mit Wasserdämpfen flüchtig ist.

P. Friedländer (4) untersuchte die Krystallform des *propions. Baryums* mit denselben Resultaten wie V. v. Zepharovich (5). Die optische Axenebene ist $\infty\bar{P}\infty$ (100), Axe b die erste Mittellinie. Spitze und stumpfe Axenwinkel in Oel für Natrium $2H_a = 84^\circ 12'$, $2H_o = 101^\circ 54'$. Daraus $2V = 81^\circ 36'$, $\beta = 1{,}5175$. Dispersion sehr gering, $\varrho > v$, Doppelbrechung negativ.

(1) Ann. Chem. 193, 208. — (2) JB. f. 1877, 696; f. 1878, 691. — (3) J. pr. Chem. [2] 20, 380. — (4) Zeitschr. Kryst. 3, 211. — (5) JB. f. 1878, 692.

Nach P. Friedländer (1) krystallisirt das von Fitz (2) beschriebene *Doppelsalz* von *propions.* und *essigs. Baryum* (3) im monoklinen System. a : b : c = 0,9752 : 1 : 0,9008; β = 83°58′. Die kleinen, unscharf ausgebildeten Krystalle stellen Combinationen von a = ∞P∞(100), b = ∞P∞(010), m = ∞P(110), d = P∞ (011) dar und sind meist kurz säulenförmig durch vorherrschendes a und b. Winkel a : m = 44°4′, b : d = 48°9′, a : d = 85°26′. Fast alle Krystalle sind Zwillinge nach dem Gesetz: Zwillingsebene ist a. Die Zwillingsbildung wiederholt sich häufig an einem Krystall, daher d gestreift erscheint. Schiefe der Auslöschung, an Platten senkrecht zu a bestimmt, 20°10′ gegen die c-Axe im oberen positiven Octanten.

G. W. A. Kahlbaum (4) hat eine Reihe von *Methyläthern* von Säuren der C_3- und C_4-Reihe dargestellt und auf einige physikalische Eigenschaften untersucht. Die Darstellung geschah vermittelst Methylalkohol und Salzsäuregas. Die spec. Gewichte beziehen sich auf Wasser von 4°, der Brechungsindices auf die Linien H_α (Fraunhofer C), Na, H_β (Fraunhofer F) und H_γ.

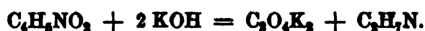
Methylester der	Siedep.	Spec. Gew.	Brechungsindex			
			H_α	Na	H_β	H_γ
Propionsäure	79,5°	0,9578	1,3792	1,3812	1,3858	1,3897
α-Chlorpropionsäure	132,5°	1,0750	1,4206	1,4230	1,4282	1,4328
Buttersäure	101,0°	0,9475	1,5227	1,5253	1,5318	1,5808
Crotonsäure	120,7°	0,9806	1,4107	1,4138	1,4221	1,4293
Monochlorcrotonsäure	160,8°	1,0933	1,4560	1,4589	1,4676	1,4749

(1) A. Fitz, Zeitschr. Kryst. 3, 212. — (2) JB. f. 1878, 1021. — (3) Die Angabe von Nicklès, dafs ein Gemenge gleicher Moleküle butters. und essigs. Baryts in derselben Form wie propions. Baryt krystallisire, fand Fitz nicht bestätigt. Aus solchen Gemischen erhält man überhaupt keine ausgebildeten Krystalle. — (4) Ber. 1879, 343.

A. Wanklyn und W. J. Cooper (1) erhielten durch Oxydation einer alkalischen Lösung von *Wolle* eine Säure $C_4H_5NO_2$, welche Sie *Cyanpropionsäure* nennen. 100 g Wolle werden in einer Lösung von 300 g Kalihydrat in 1 l Wasser auf dem Wasserbade gelöst, dann noch 1 Liter Wasser und allmählich 400 g Kaliumpermanganat hinzugesetzt. Nach Beendigung der energischen, mit Ammoniakentwicklung verbundenen Reaction wird vom Mangandioxyd abfiltrirt, mit Schwefelsäure neutralisirt, der gröſste Theil des Kaliumsulfats durch Krystallisation entfernt, dann durch Alkoholzusatz Kaliumoxalat. Die Lösung wird zum Syrup verdampft, 20 g mit dem gleichen Volum Wasser, verdünnter Schwefelsäure und 1/2 l 84 procentigem Alkohol versetzt. Das Filtrat vom hierdurch ausgeschiedenen Kaliumsulfat wird mit Baryt neutralisirt, zur Trockne verdampft, der Rückstand in Wasser aufgenommen, filtrirt und mit dem gleichen Volum 84 procentigem Alkohol vermischt. Hierdurch fällt cyanpropions. Baryt als ein weiſses Pulver. Ausbeute 25,1 g mit Alkohol von 40 Proc. gewaschenes und bei 100° getrocknetes Salz, auſserdem 4 g in der alkoholischen Lösung. Die freie Säure, aus dem Barytsalz durch Schwefelsäure isolirt, ist eine amorphe, spröde, strohfarbene Masse, welche bei 100° erweicht und bei dieser Temperatur getrocknet der Formel $2 C_4H_5NO_2 + 3 H_2O$ entspricht. Bei 140° scheint sie wasserfrei zu werden, bei höherer Temperatur zersetzt sie sich unter Entwicklung des Geruches nach Cyanäthyl. Sie ist in Wasser und in Alkohol leicht löslich, besitzt stark sauren Geschmack und Reaction. Die verdünnte wässerige Lösung (1 1/2 Proc.) schäumt beim Schütteln; sie löst Magnesium, besonders bei Gegenwart von Quecksilber. Die *Salze der Cyanpropionsäure* sind in Wasser löslich, mit Ausnahme des Silber-, Blei- und Eisenoxydsalzes. Die wasserlöslichen sind in starkem Alkohol unlöslich, einige (Kalk-, Baryt- und Magnesiasalz) auch in 40 procentigem Alkohol sehr wenig löslich. Sie enthalten nach dem Trocknen bei 100° die nachstehenden Mengen Krystallwasser, welches sie

(1) Phil. Mag. [5] 7, 356; vgl. auch diesen JB., Thierchemie.

bei höherer Temperatur nicht ohne Zersetzung vollständig abgeben. Das *Baryumsalz* $(C_4H_4NO_2)_2Ba + 3H_2O$ ist schon beschrieben. Ein *basisches Salz* $[(C_4H_4NO_2)_2Ba + 3H_2O]_3 + Ba(OH)_2$ fällt als weifser Niederschlag, wenn man zur wässerigen Lösung des neutralen Barytwasser und dann Alkohol hinzufügt. Durch Umsetzung der beiden Barytsalze mit Silbernitrat erhält man die beiden *Silbersalze* $(C_4H_4NO_2Ag)_2 + {}^1/_2 H_2O$ und $(C_4H_4NO_2Ag)_2$, $AgOH + H_2O$ als weifse Niederschläge. Das *Bleisalz* $(C_4H_4NO_2)_2Pb + H_2O$ ist ein weifser Niederschlag; das *Magnesiumsalz* $(C_4H_4NO_2)_2Mg + 3H_2O$ ist sehr leicht löslich und trocknet bei 100° zu einer Gallerte ein; das *Calciumsalz* $(C_4H_4NO_2)_2Ca + 4H_2O$ bildet eine spröde strohfarbene Masse. Das *Kaliumsalz* entspricht bei 190° getrocknet der Formel $C_4H_4NO_2K + H_2O$; beim Erhitzen mit dem $1^1/_2$fachen Gewicht Kalihydrat auf 200 bis 220° zerfällt es vollständig in Aethylamin und Oxalsäure :



$$C_4H_5NO_2 + 2\,KOH = C_2O_4K_2 + C_2H_7N.$$

W. Z. Bennett und H. B. Hill (1) haben im Anschlufs an die Untersuchung von Jackson und Hill (2) über Mucobromsäure nun auch die *Mucochlorsäure* von Schmelz und Beilstein (3) genauer untersucht. Um sie in reichlicherer Menge als Letztere zu gewinnen, wird auf 0° abgekühlte Pyroschleimsäure mit Chlor gesättigt, zum Sieden erhitzt, dann wieder abgekühlt, von neuem Chlor eingeleitet u. s. f., bis beim Abkühlen eine reichliche Menge Mucochlorsäure sich ausscheidet. Ein wenig Jod erleichtert die Darstellung. Die Mucochlorsäure krystallisirt in rhombischen Blättchen, schmilzt bei 125°, löst sich leicht in Alkohol und Aether, heifsem Wasser, Benzol und Chloroform, schwer in kaltem Wasser, kaum in Schwefelkohlenstoff und Ligroïn. Sie wird durch wässerige Alkalien bei gewöhnlicher Temperatur glatt in Ameisensäure und *α-Dichloracrylsäure* gespalten. Diese α-Dichloracrylsäure ist von der β-Dichloracrylsäure Wallach's (4) gänzlich verschieden. Sie

(1) Ber. 1879, 655. — (2) JB. f. 1878, 709. — (3) JB. f. 1865, 397. — (4) Vgl. den folgenden Artikel.

krystallisirt in kleinen rhombischen Prismen, schmilzt bei 85 bis 86°, auch nach schnellem Erstarren. In Wasser, Alkohol, Aether und Chloroform ist sie sehr leicht löslich, schwer in kaltem, leicht in siedendem Benzol, Schwefelkohlenstoff und Ligroïn. Die Chloroformlösung nimmt wenigstens unter 100° kein Brom auf. Gegen siedendes Barytwasser verhält sie sich genau wie die entsprechende Dibromacrylsäure (1). Das *Baryumsalz* $(C_3HCl_2O_2)_2Ba + H_2O$ krystallisirt in rhombischen Blättchen, die in etwa 16 Thl. kaltem, viel leichter in heifsem Wasser löslich sind und bei 80° 1 Mol. Wasser verlieren. Das *Calciumsalz* $(C_3HCl_2O_2)_2Ca + 3H_2O$ bildet concentrisch gruppirte, sehr leicht lösliche luftbeständige Nadeln, die über Schwefelsäure langsam verwittern und bei 80° 3 Mol. Wasser verlieren. Das *Silbersalz* $C_3HCl_2O_2Ag$ fällt aus der (selbst verdünnten) Lösung der freien Säure durch Silbernitrat in feinen verfilzten Nadeln, die sich aus Wasser ohne Zersetzung umkrystallisiren lassen. Das *Kaliumsalz* $C_3HCl_2O_2K$ krystallisirt in verfilzten Nadeln. — H. B. Hill (2) knüpft hieran Bemerkungen „zur Geschichte der *disubstituirten Acrylsäuren*." Die früher der Dibromacrylsäure aus Mucobromsäure zuertheilte, aus der Malonsäurebildung erschlossene Formel CBr_2=CH-COOH kommt wahrscheinlich der Säure von Fittig und Petri (3) aus Tribrombernsteinsäure (wohl auch der Säure aus Bromalid) zu, während die aus der Mucochlor- und -bromsäure entstehenden Säuren vielleicht nach CHX=CX-COOH zusammengesetzt sind. Der Bildung von Malonsäure geht die der Brompropiolsäure wahrscheinlich voraus, wenigstens kann sie aus letzterer erhalten werden. Mit Bromwasserstoff verbindet sich die Brompropiolsäure zu der Dibromacrylsäure von Fittig und Petri, mit Chlor- und Jodwasserstoff zu bei 70° resp. 110° schmelzenden *Chlorbrom-* und *Jodbromacrylsäuren*.

O. Wallach und O. Bischof (4) fanden bei näherer Untersuchung der Bildung von Chloracetylen aus *Dichloracryl-*

(1) JB. f. 1878, 709. — (2) Ber. 1879, 658. — (3) Dieser Bericht, weiter unten. — (4) Ber. 1879, 57.

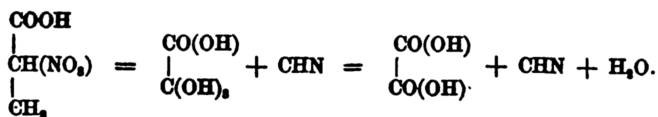
säure (1), dafs dieselbe nicht in einem Schritt verläuft. Bei ganz schwachem Erwärmen einer Lösung von Dichloracrylsäure in Barytwasser scheidet sich ein Barytsalz ab, aus welchem durch Salzsäure und Aether eine in Wasser leicht lösliche Säure, wahrscheinlich *Chlorpropiolsäure* CCl≡C-CO_2H, erhalten wird. Durch Digeriren derselben mit Calciumcarbonat und Fällung der Lösung mit Silbernitrat wird eine sehr explosive *Silberverbindung* erhalten, welche mit verdünnten Säuren Chloracetylen entwickelt und wahrscheinlich aus CCl≡CAg besteht.

Werigo und Melikoff (2) stellten *Monochlormilchsäure* und *Dichlorpropionsäure* dar durch dreitägiges Erhitzen von *Glycerinsäure* mit dem halben resp. vier- bis fünffachen Volum bei 0° gesättigter *Salzsäure* in zugeschmolzenen Röhren (wie hoch?). Die so erhaltene Monochlormilchsäure ist eine syrupartige, nicht unzersetzt destillirbare Flüssigkeit, leicht löslich in Wasser, Alkohol und Aether. Mit Basen oder Carbonaten zersetzt sie sich fast augenblicklich unter Bildung von Chloriden. Der mittelst Salzsäure dargestellte Aethyläther ist nicht ohne Zersetzung destillirbar; durch Ammoniak wird er in einen basischen, dem Serin ähnlichen Körper verwandelt. Die Dichlorpropionsäure ist identisch mit der durch Oxydation des Allylalkoholchlorids entstehenden.

P. Melikoff (3) stellt die *Chlormilchsäure* auch durch Einwirkung von Unterchlorigsäure auf Acrylsäure dar. Die so erhaltene Säure ist identisch mit der obigen. Ihr Aether liefert, mit Ammoniak einige Stunden auf 120° erhitzt, eine *Amidomilchsäure*, welche sich bei 20° in 56 Thl. Wasser löst. Dieselbe (von der des Serins verschiedene; diefs löst sich in 24 Thl. Wasser von 20°) Löslichkeit besitzt die Amidomilchsäure aus Glycerinsäure.

L. Henry (4) hat die interessante Beobachtung gemacht, dafs die *Nitromilchsäure* beim Aufbewahren in Oxalsäure, die sich in Krystallen abscheidet, Cyanwasserstoffsäure und Wasser zerfällt :

(1) JB. f. 1878, 414. — (2) Ber. 1879, 178. — (3) Ber. 1879, 2227. — (4) Ber. 1879, 1837.



$$\begin{matrix} COOH \\ | \\ CH(NO_2) \\ | \\ CH_3 \end{matrix} = \begin{matrix} CO(OH) \\ | \\ C(OH)_2 \end{matrix} + CHN = \begin{matrix} CO(OH) \\ | \\ CO(OH) \end{matrix} + CHN + H_2O.$$

Dibrompyrotraubensäure krystallisirt nach C. Bodewig (1) im monoklinen System. a : b : c = 2,5900 : 1 : 2,70515; β = 60°8′. Formen : c = 0P(001), r = +P($\bar{1}$01), a = ∞P∞(100), p ≐ ∞P(110). Winkel a : p = 66°0′, a : c = 60°8′, r : a′ = 57°47′. Vollkommen spaltbar nach a. Optische Axenebene senkrecht zu ∞P∞(010), erste Mittellinie fast mit der c-Axe zusammenfallend. Axenwinkel in Luft für Li-Roth 32°53′, für Na-Gelb 34°9′. Optisch positiv.

P. Hofferichter (2) theilte Näheres über die Synthese der *Trichloracetylcarbonsäure* (3) mit. Das *Trichloracetylcyanid* $CCl_3.CO.CN$ läfst sich aus dem Trichloracetylchlorid nur schwierig darstellen. Leichter gelingt die Darstellung durch Behandlung von *Trichloracetylbromid* (Siedepunkt 139,5 bis 140°, spec. Gewicht 1,900) mit Cyansilber. Das Trichloracetylcyanid ist eine wasserhelle, stark lichtbrechende Flüssigkeit von unangenehmem blausäureartigem Geruch, stark zu Thränen reizend. Siedepunkt 117 bis 119°, spec. Gewicht bei 15° 1,559. Es zersetzt sich mit Wasser schnell, langsamer mit concentrirter Kalilauge, unter Bildung von Cyankalium und Ammoniak. Es verbindet sich mit der Luftfeuchtigkeit zu einer krystallinischen Substanz, welche bei längerem Stehen an feuchter Luft wieder zerfliefst. Ein festes polymeres Cyanid entsteht als Nebenproduct, wenn man die Darstellung des Cyanids in zugeschmolzenen Röhren bei 150° ausführt. Es ist in kaltem Wasser unlöslich, in Alkohol und Aether leicht löslich; es schmilzt bei 140° und krystallisirt aus Aether-Alkohol in glänzenden quadratischen, optisch zweiaxigen Tafeln. Die Trichloracetylcarbonsäure er-

(1) Zeitschr. Kryst. **3**, 418. Die früheren Angaben von Groth (Ann. Chem. Pharm. **152**, 267) über die Krystallform der Dibrompyrotraubensäure sind nach Bodewig irrig. — (2) J. pr. Chem. [2] **20**, 195. — (3) In der JB. f. 1877, 668 angeführten Abhandlung von V. v. Richter.

hält man am besten durch Erwärmen des flüssigen Cyanids mit Salzsäure vom spec. Gewicht 1,16 auf 40 bis 50°. Die durch Aether aufgenommene Säure wird mit Hülfe ihres Natriumsalzes gereinigt. Sie krystallisirt in kleinen, luftbeständigen, leicht löslichen Prismen, schmilzt bei 89 bis 90° und verdunstet schon über Schwefelsäure. Das *Natriumsalz* besitzt, über Schwefelsäure getrocknet, die Zusammensetzung $CCl_3 . CO . CO_2Na + 2 H_2O$.

C. Böttinger (1) theilte eine eingehendere Untersuchung über die trockene Destillation der *Glycerinsäure* (2) mit, aus welcher hervorgeht, dafs hierbei nur Spuren von Brenztraubensäure entstehen. Auch die Menge der Brenzweinsäure ist minimal (1 Promille). Er fand unter den Destillationsproducten und zwar in einem Oele, welches zunächst nach dem Wasser überdestillirt, eine neue Säure, die *Glycuvinsäure* $C_8H_{10}O_6$ auf, deren Bildung durch die Gleichung :



$$3 C_3H_6O_4 = C_8H_{10}O_6 + CO_2 + 4 H_2O$$

ausgedrückt werden kann. Der Körper schmilzt bei 83°, siedet bei 245 bis 247° (corr.) und erstarrt zu einer prachtvoll schimmernden Krystallmasse. Es löst sich reichlich in warmem, schwieriger in kaltem Wasser; die Lösung reagirt kaum sauer. Aus heifser wässeriger Lösung krystallisirt er in grofsen, fischschuppenartigen Blättern, aus warmem verdünntem Alkohol in langen Nadeln. In alkalischen Flüssigkeiten löst sich die Säure leicht; die wässerige sowie die ammoniakalische Lösung wird durch Silbernitrat nicht gefällt, auch tritt beim Kochen keine Reduction ein. Das *Kaliumsalz* $C_8H_9KO_6$ bildet durchsichtige, prismatische, ziemlich hygroskopische Krystalle. Das *Baryumsalz* $(C_8H_9O_6)_2Ba + 2 H_2O$ bildet durchsichtige, sechsseitige, in kaltem Wasser schwer lösliche Krystalle, welche bei 130° einen 6 Mol. Wasser entsprechenden Gewichtsverlust erleiden, so dafs der Rückstand der Formel $(C_8H_5O_4)_2Ba$ entspricht. Ebenso verhält sich das *Calciumsalz* $(C_8H_9O_6)_2Ca$, welches grofse, durchsichtige, rhom-

(1) Ann. Chem. 196, 92. — (2) JB. f. 1877, 701.

bische, dem Kalkspath höchst ähnliche Krystalle bildet; beim Erhitzen werden dieselben opak unter Hinterlassung von $(C_3H_5O_4)_2Ca$. Beim Behandeln von Glycuvinsäure mit Salpetersäure vom spec. Gewicht 1,4 entweicht Kohlensäure, beim Eindampfen hinterbleibt Oxalsäure; wässerige Chromsäure verwandelt sie in Kohlensäure und Essigsäure, schmelzendes Kali in Essigsäure und vielleicht Ameisensäure. — Ein anderes öliges Destillationsproduct lieferte beim Digeriren mit Barytwasser das Baryumsalz einer ölförmigen Säure von der Formel $(C_3H_4O_3)_2Ba$. — Böttinger hat ferner die aus der Brenztraubensäure entstehende *Schwefelmilchsäure* mit der *Sulfomilchsäure* von Schacht (1) aus α-Chlorpropionsäureäther und Kaliumsulfhydrat (2) verglichen und beide identisch gefunden. Das *Kaliumsalz* der *Schwefelmilchsäure* $C_3H_5SO_2K + H_2O$ bildet schöne vierseitige, ziemlich hygroskopische Krystalle, das *Baryumsalz* $C_3H_5SO_2)_2Ba$ (bei 125°) ist sehr leicht löslich und schwer krystallisirt zu erhalten; die wässerige Lösung trübt sich beim Erhitzen. Das *Zinksalz* $(C_3H_5SO_2)_2Zn$ ist in Wasser aufserordentlich leicht, in Alkohol nicht löslich.

H. v. Miller (3) sowie E. Grimaux und J. Tscherniak (4) machten Mittheilungen über die Darstellung von *Malonsäure*. Beide gehen nicht vom Monochloressigäther, sondern von der Monochloressigsäure aus und zersetzen deren durch kohlens. Kali resp. Natron neutralisirte Lösung durch Cyankalium, von dem nach Miller nicht mehr als die berechnete Menge angewandt werden darf. Nach Beendigung der bei gelindem Erwärmen eintretenden heftigen Reaction zersetzt Grimaux die entstandene Cyanessigsäure durch Kochen mit überschüssiger Salzsäure, Miller mit überschüssigem Aetzkali, welches nach Ihm eine viel vollständigere Zersetzung bewirkt. Aus der angesäuerten und zur Trockne verdampften Masse wird

(1) JB. f. 1864, 368. — (2) Als Hauptproduct entsteht hieraus Schwefeldimilchsäure. — (3) J. pr. Chem. [2] 19, 326. — (4) Bull. soc. chim. [2] 31, 338.

die Malonsäure durch Aether ausgezogen. Grimaux erhielt 34 Proc., Miller 70 Proc. der theoretischen Menge.

H. v. Miller (1) erhielt bei der *Elektrolyse* von *malons. Kali* (2) fast nur Kohlensäure und Wasserstoff; daneben etwas Sauerstoff und kleine Mengen eines durch Brom absorbirbaren Kohlenwasserstoffs. Das ölige Bromid enthielt mehr Brom (89,3 Proc.) als Aethylenbromid (85,1 Proc.); es erstarrte in einer Kältemischung und zersetzte sich spontan unter Bromabscheidung.

Nach M. Conrad (3) verhält sich *Malonsäureäther* gegen Natrium wie Acetessigäther. Zur Darstellung von *Natriummalonsäureäther* vermischt man Malonsäureäther (4), analog der Darstellung des Acetessigäthers nach Conrad und Limpach (5), mit dem doppelten Volum absoluten Alkohols, erhitzt auf dem Dampfbade und trägt die berechnete Menge Natrium ein. Beim Erkalten scheidet sich die krystallinische Natriumverbindung ab und wird im Wasserstoffstrome bei 150° getrocknet. Zur Ersetzung des Natriums durch organische Reste wurden deren Halogenverbindungen unmittelbar nach dem Eintragen des Natriums hinzugefügt und auf dem Wasserbade bis zum Aufhören der alkalischen Reaction erwärmt; man setzt dann Wasser zu und fractionirt das hierdurch abgeschiedene Oel. Vermittelst Jodäthyl erhielt Conrad auf diese Weise den *Aethylmalonsäureäther* von Markownikoff (6) und durch Wiederholung des Verfahrens *Diäthylmalonsäureäther* als fast constant bei 223° siedendes Oel; die *Diäthylmalonsäure* schmolz bei 112°. Mit Hülfe von Benzylchlorid wurde *Benzylmalonsäureäther* (Siedepunkt 203°) und *Benzylmalonsäure* erhalten. Diese ist in Wasser leicht löslich, schmilzt bei 117° und zersetzt sich bei 180° in

(1) J. pr. Chem. [2] 19, 328. — (2) Dieses Salz erhielt v. Miller in grofsen durchsichtigen, schön ausgebildeten (monoklinen ?) Krystallen mit 2 Mol. Wasser. Es wird bei 175° wasserfrei und schmilzt bei höherer Temperatur unzersetzt. — (3) Ber. 1879, 749 u. 1236. — (4) Dargestellt durch Erhitzen von malons. Kalk mit Schwefelsäure und Alkohol. Die Malonsäure stellte Conrad im Wesentlichen wie v. Miller (vgl. den vorhergehenden Artikel) dar. — (5) JB. f. 1878, 706. — (6) JB. f. 1876, 544.

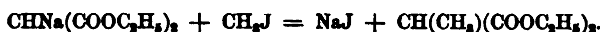
Hydrozimmtsäure und Kohlenoxyd (?). Durch Einwirkung von Chlorkohlensäureäther auf den festen Natriummalonsäureäther wurde *Formyltricarbonsäureäther* $CH(COOC_2H_5)_3$ dargestellt. Derselbe ist eine farblose, angenehm riechende, in Wasser unlösliche Flüssigkeit, welche zwischen 254 und 260° siedet und bei 19° das spec. Gewicht 1,10 gegen Wasser von 15° hat. Bei der Verseifung wird er zersetzt unter Rückbildung von Malonsäure:



$$CH(COOC_2H_5)_3 + 4\,KOH = CH_2(COOK)_2 + CO_3K_2 + 3\,C_2H_5OH.$$

Endlich erhielt C. Full durch Einwirkung von Monochloressigäther auf Natriummalonsäureäther den *Aethenyltricarbonsäureäther* $CH(COOC_2H_5)_2CH_2 . COOC_2H_5$ als farblose, zwischen 275 und 280° siedende Flüssigkeit. Die freie *Aethenyltricarbonsäure* ist krystallinisch, in Wasser leicht löslich und schmilzt bei 159°.

H. Züblin (1) hat die im Vorstehenden beschriebene Methode ebenfalls zur Synthese angewendet und so aus Natriummalonsäureäther vermittelst Jodmethyl *Isobernsteinsäure* erhalten:



$$CHNa(COOC_2H_5)_2 + CH_3J = NaJ + CH(CH_3)(COOC_2H_5)_2.$$

C. Böttinger (2) hat gefunden, dafs die *Mesoxalsäure* bei der Behandlung ihrer Lösung mit Silberoxyd und Schwefelwasserstoff sich der Brenztraubensäure (3) und Glyoxylsäure (4) analog verhält, d. h. unter Entwickelung von *Kohlensäure Oxalsäure, Thioglycolsäure* und *Thiodiglycolsäure* liefert. Er erklärt die Reaction durch eine zunächst eintretende Spaltung der Mesoxalsäure in Kohlensäure und Glyoxylsäure und betrachtet die Oxalsäure als ein secundäres Product.

R. Přibram (5) bestätigte eine Beobachtung von Liebig, wonach frische Leber mit Wasser bedeckt bei 37 bis 40° nach 4 bis 5 Stunden eine reichliche Wasserstoffentwickelung giebt und fand, dafs gleichzeitig reichliche *Buttersäurebildung* stattfindet. Dieselbe Gährung findet statt im Dünndarm und den Nieren, nicht im Gehirn, Muskel, Milz und Blut. Zu ihrem Zustande-

(1) Ber. 1879, 1112. — (2) Ber. 1879, 1956. — (3) JB. f. 1876, 527. — (4) Dieser Bericht S. 608. — (5) Wien. Acad. Ber. (2. Abth.) 78, 639.

kommen ist die Anwesenheit von Glycogen oder Traubenzucker und eines Fermentes nothwendig. Letzteres wird durch Kochen zerstört, nicht durch Chloroformnarcose, welche trotzdem die Buttersäurebildung verhindert. Přibram verwerthet dieses Verhalten zu einer Methode der *Darstellung* von Buttersäure. Nach Versuchen von E. Reichardt wird am besten Stärkekleister aus 2 k Weizenstärke mit 60 l Wasser verdünnt, hierzu 600 g fein zerschnittene, frische, blutfreie Kalbsleber gesetzt und bei 35 bis 40° sich selbst überlassen. Nach einigen Stunden wurden 1,5 k Kreide zugesetzt. Die Gährung verläuft anfangs sehr stürmisch und ist nach 14 Tagen vollendet.

W. H. Perkin (1) hat die Einwirkung von *Isobuttersäureanhydrid* und *Natriumisobutyrat* auf *aromatische Aldehyde* untersucht. Dieselbe verläuft wesentlich anders als die der normalen Buttersäurederivate (2), indem unter Kohlensäureabspaltung Kohlenwasserstoffe gebildet werden, welche bei der Destillation des Reactionsproductes mit Wasser übergehen. Die Mischungen wurden nicht in zugeschmolzenen Röhren, sondern in einer Retorte mehrere Stunden lang erhitzt, die entweichende Kohlensäure aufgefangen und bestimmt. Benzaldehyd gab auf diese Weise ein mit dem früher (3) beschriebenen isomeres *β-Butenylbenzol* $C_6H_5C_4H_7$:



$$C_6H_5.CHO + (C_4H_7O)_2O = C_6H_5.C_4H_7 + C_4H_8O_2 + CO_2.$$

Dasselbe siedet bei 184 bis 186° und liefert bei der Oxydation Benzoësäure und Essigsäure. Mit Brom in eisessigsaurer Lösung verbindet es sich zu *β-Butenylbenzolbromid* $C_{10}H_{12}Br_2$, einem farblosen dicken Oele, welches auch bei —20° nicht fest wird. Durch alkoholisches Kali entsteht daraus *Brom-β-Butenylbenzol* $C_{10}H_{11}Br$, ein schweres Oel, welches sich mit Brom in Eisessig zu *Brom-β-Butenylbenzolbromid* $C_{10}H_{11}Br_3$ verbindet (4). Dieses bildet schöne weiſse benzoësäureähnliche Krystalle, welche bei 63,5° schmelzen und sich nicht sehr leicht

(1) Chem. Soc. J. 35, 136. — (2) JB. f. 1875, 789 ff. — (3) JB. f. 1877, 382. — (4) Das *α-Butenylbenzolbromid* (Schmelzpunkt 67°) liefert mit alkoholischem Kali ein öliges Brombutenylbenzol und dieses mit Brom ebenfalls ein öliges Bromid.

in kaltem Alkohol und siedendem Eisessig, leicht in heifsem Alkohol, in Aether und Petroleumäther lösen. — *Cuminaldehyd* liefert nach derselben Methode ein *β-Isopropylbutenylbenzol* $C_6H_4(C_3H_7)C_4H_7$, welches ebenfalls von dem früher beschriebenen (1) verschieden ist. Es siedet bei 234 bis 235°, hat bei 15° das spec. Gewicht 0,889 und giebt mit Bromwasser ein flüssiges Dibromid. Aus *Zimmtaldehyd* entsteht ein *Butenylcinnamol* $C_6H_5 . C_2H_2 . C_4H_7$ als stark lichtbrechende, bei 245 bis 248° siedende Flüssigkeit von angenehm aromatischem Geruch. An der Luft oxydirt und verdickt es sich sehr schnell. Es verbindet sich mit Brom und bildet mit Pikrinsäure eine in Nadeln krystallisirende Verbindung. *Salicylaldehyd* verhält sich gegen Isobuttersäureanhydrid + Natriumisobutyrat ganz analog. Das entstehende Product *o-Butenylphenol* $C_6H_4(OH)(C_4H_7)$ hat die Eigenschaften eines Phenols und seine Abscheidung aus dem Reactionsgemisch ist demgemäfs eine andere als die der Kohlenwasserstoffe. Es stellt ein farbloses Oel von rauchigem und cederartigen Geruch dar. Siedepunkt 223 bis 225°, spec. Gewicht bei (?) 15° (2) 1,0171. Es löst sich in Kalilauge, jedoch nur in überschüssiger, in Ammoniak ist es sehr wenig löslich. Mit concentrirter Schwefelsäure giebt es eine kirschrothe, mit Anisaldehyd und Schwefelsäure eine purpurrothe, mit Salicylaldehyd und Schwefelsäure eine mehr rothe Färbung. — *Paraoxybenzaldehyd* liefert bei gleicher Behandlung in geringer Menge *p-Butenylphenol*, ein bei 230 bis 235° siedendes Oel, welches in einer Kältemischung krystallinisch erstarrt. Beim Erhitzen mit alkoholischem Kali und Methyljodid geht es in *β-p-Butenylanisol* $C_6H_4(OCH_3)C_4H_7$ über. Dieses entsteht auch direct durch Erhitzen von Anisaldehyd mit Isobuttersäureanhydrid und Natriumisobutyrat. Es ist eine feste krystallinische Masse, welche bei 8,5 bis 9° schmilzt und bei 236 bis 237° siedet. Im Geruch und Geschmack ist es dem p-Butenylanisol aus Phenylangelicasäure (3) ähnlich. Chromsäuremischung oxydirt es zu Anissäure und Es-

(1) JB. f. 1877, 381. — (2) Im Original steht (wohl durch einen Druckfehler) 150°. — (3) JB. f. 1877, 388.

sigsäure. Bezüglich der theoretischen Betrachtungen verweisen wir auf die Abhandlung.

Duvillier (1) stellte *Methylamido-a-buttersäure* CH_3-CH_2-CH($NHCH_3$)COOH dar durch Zufügen von 1 Mol. α-Brombuttersäure zu einer concentrirten wässerigen Lösung von 2 bis 3 Mol. Methylamin. Es tritt starke Erwärmung ein. Die Reaction wird durch mehrstündiges Sieden am Rückflufskühler beendigt. Man kocht dann mit überschüssigem Barythydrat bis zur Verjagung des Methylamins, fällt genau mit Schwefelsäure aus, bringt auf Syrupconsistenz, verdünnt mit Wasser, behandelt mit kohlens. Silber, filtrirt, entfernt eine kleine Menge gelösten Silbers durch Schwefelwasserstoff und bringt zur Syrupconsistenz. Die dicke Masse wird dann über Schwefelsäure getrocknet und mit 94procentigem Alkohol ausgekocht, welcher beim Erkalten die *Methylamido-a-buttersäure* ausscheidet. Mehrmals aus Alkohol umkrystallisirt bildet sie ein glänzend weifses krystallinisches Pulver, sehr leicht löslich in Wasser, wenig in kaltem Alkohol, unlöslich in Aether, von sehr schwach saurer Reaction und leicht süfsem Geschmack. Bei 120° verändert es sich noch nicht, stärker erhitzt sublimirt es ohne zu schmelzen oder sich zu schwärzen, jedoch unter Entwickelung ammoniakalischer Dämpfe. Die wässerige Lösung trübt weder Silber-, noch Quecksilbernitrat; diese Salze werden auch beim Kochen nicht reducirt. Mit *Salzsäure* entsteht eine krystallisirte Verbindung. — Auf analoge Art werden die folgenden Säuren dargestellt, welche der obigen in allen Stücken gleichen, nur im Allgemeinen weniger löslich und von noch schwächer saurer oder neutraler Reaction sind : *Methylamidoisovaleriansäure* $(CH_3)_2$=CH_2-CH($NHCH_3$)-COOH verhält sich auch gegen Silber- und Quecksilbernitrat wie die vorige Säure. *Aethylamido-a-buttersäure* CH_3-CH_2-CH(NHC_2H_5)-COOH reducirt nicht Silbernitrat, aber beim Kochen Quecksilbernitrat. *Aethylamidoisovaleriansäure* $(CH_3)_2$=CH-CH(NHC_2H_5)COOH bildet mikroskopische Nadeln, reducirt Silbernitrat nicht, Quecksilbernitrat beim Kochen schwach. — *Phenylamido-a-buttersäure*

(1) Compt. rend. **88**, 425.

CH_3-CH_2-$CH(NHC_6H_5)COOH$ wird durch Behandlung einer ätherischen Lösung von 2 Mol. Anilin mit 1 Mol. α-Brombuttersäure erhalten. Es tritt nur schwache Erwärmung ein. Man destillirt den Aether ab und erhitzt einige Stunden auf 100°. Man zieht dann mit kochendem Wasser aus, woraus sich beim Erkalten die wenig lösliche Säure ausscheidet. Sie bildet weiſse, strahlig-krystallinische Körner, leicht löslich in Methylalkohol, Alkohol und Aether. Reaction sehr schwach sauer. Sie schmilzt bei starkem Erhitzen zu einer gelben Flüssigkeit, welche zu einer zähen Masse erkaltet. Mit Silbernitrat giebt sie schon bei gelinder Temperatur einen Silberspiegel; sie fällt Quecksilbernitrat und reducirt es beim Kochen. Mit Salzsäure entsteht ein krystallisirtes Chlorhydrat. Die auf analoge Art erhaltene *Phenylamidoisovaleriansäure* $(CH_3)_2$=CH-$CH(NHC_6H_5)COOH$ bildet Krystallblättchen. Das Chlorhydrat verändert sich schon bei 100°.

W. Heintz (1) hat die Producte der *Oxydation* von *Diacetonamin* und *Triacetonamin* durch chroms. Kali und Schwefelsäure untersucht. Die Oxydation des *Diacetonamins* NH_2-C $(CH_3)_2$-CH_2-CO-CH_3 folgt insofern nicht ganz dem Popoff'schen Gesetze über die Oxydation der Ketone, als nur ein kleiner Theil zu Essigsäure und Amidodimethylessigsäure, der gröſsere dagegen zu Amidodimethylpropionsäure und Ameisensäure (resp. Methylaldehyd) oxydirt wird. Das Verfahren zur Trennung der beiden Amidosäuren, welche nach dem Abdestilliren der flüchtigen Säuren zurückbleiben, läſst sich auszüglich nicht wiedergeben, es beruht auf ihrer verschiedenen Löslichkeit in Alkohol. Die *Amidodimethylessigsäure* NH_2-$C(CH_3)_2$-COOH ist identisch mit der aus salzs. Diacetonamin und Blausäure erhaltenen *Amidobuttersäure* (2), aber verschieden von der von Schneider (3) aus Monobrombuttersäure durch Ammoniak erhaltenen Amidobuttersäure (Propalanin). Sie bildet farblose, glasglänzende, süſs schmeckende rhombische Tafeln (von ca. 80 und 100°), oder blätterige Krystalle (das Propalanin bildet stets nur sehr kleine

(1) Ann. Chem. 198, 42. — (2) JB. f. 1878, 444. — (3) JB. f. 1861, 459.

Krystallnadeln oder kugelige Aggregate derselben). In Wasser ist sie ziemlich leicht und mit neutraler Reaction löslich, in Alkohol nicht oder nur sehr wenig löslich. Beim Erhitzen liefert sie ein weifses Sublimat. Die *Kupferverbindung* $(C_4H_8NO_2)_2Cu$ (1) ist schon früher beschrieben. Ihre kochend concentrirte wässerige Lösung ist äufserst intensiv blau gefärbt und selbst die kalte concentrirte besitzt noch eine intensive Farbe. Die (von Schneider nicht dargestellte) *Kupferverbindung des Propalanins* bildet dagegen feine blafsblaue Blättchen, die sich auch in kochendem Wasser sehr schwer lösen; die kalte Lösung ist nur äufserst wenig gefärbt. — Die *Amidodimethylpropionsäure* (Amidovaleriansäure) NH_2-$C(CH_3)_2$-CH_2-COOH ist verschieden von der von Gorup-Besanez (2) in der Bauchspeicheldrüse aufgefundenen, sowie von der aus Monobromvaleriansäure durch Ammoniak von Clark und Fittig (3) erhaltenen. Sie wird aus ihrer Lösung in absolutem Alkohol, welcher nur sehr wenig davon löst, durch Aether in kugeligen Aggregaten sehr feiner mikroskopischer wasserfreier Nadeln ausgeschieden. In etwas wasserhaltigem Alkohol löst sich die Säure beim Kochen reichlich; aus dieser Lösung scheidet sie sich beim Ueberschichten mit Aether in ziemlich grofsen wasserhellen Krystallen mit 1 Mol. Wasser ab. In Wasser ist sie äufserst und mit neutraler Reaction löslich, in Aether unlöslich. Die entwässerte Säure schmilzt bei 217°, sublimirt aber schon bei 180° in feinen Nadeln; stärker erhitzt liefert sie Wasser, Ammoniak und ein bei 63 bis 64° schmelzendes Destillat. Das *Kupfersalz* $(C_5H_{10}NO_2)_2Cu + 2 H_2O$ bildet bei freiwilliger Verdunstung seiner wässerigen Lösung 2 bis 3 mm lange glänzende Krystalle, welche nach Messungen von Lüdeke dem monoklinen System angehören. $a : b : c = 1,3607 : 1 : 3,1857$. β(-Winkel der a- und c-Axe) = 93°24′. Flächen $a = \infty P \infty$

(1) Zur Darstellung der Kupferverbindungen von Amidosäuren eignet sich weder das geglühte Kupferoxyd, noch das durch kochendes Alkali gefällte schwarze Hydrat, sondern am besten eine Mischung äquivalenter Mengen Barytwasser und Kupfersulfatlösung. — (2) JB. f. 1866, 819. — (3) Daselbst, 818.

(100), c = 0 P (001), d = + P (111), h $^{5}/_{2}$ 'P̄' ∞ (502). Spaltbar sehr vollkommen parallel c. Härte unter der des Talks. Die optischen Elasticitätsaxen liegen parallel und senkrecht zur Symmetrieebene, wenn man durch die Basis der Blättchen blickt. Das Salz ist in warmem Wasser etwas löslicher, als in kaltem, beide Lösungen sind tief blau gefärbt. Durch Kalihydrat wird daraus der gesammte Kupfergehalt niedergeschlagen. Auch in Alkohol sind die Krystalle löslich, selbst kalter absoluter Alkohol färbt sich beim Schütteln damit tief blau. In Aether lösen sie sich nicht. Das *Silbersalz* $C_5H_{10}NO_2Ag$ wird durch Kochen der Säure mit Wasser und Silberoxyd und Erkalten in glänzenden Krystallkörnern erhalten, welche sich als kleine rhombische Prismen mit Abstumpfung eines Prismenkantenpaares und vierflächiger Zuspitzung erweisen. Ein *salpeters. Silberdoppelsalz* $2C_5H_{10}NO_2Ag + NO_3Ag + H_2O$ entsteht, wenn zu der concentrirten wässerigen Lösung der Säure zuerst Silbernitrat, dann einige Tropfen Ammoniak hinzugefügt werden, in Form äufserst feiner Nadeln, welche die ganze Flüssigkeit erfüllen. Bei 100° wird es wasserfrei. *Salzs. Amidodimethylpropionsäure* $C_5H_{12}NO_2Cl + H_2O$ erhält man am reinsten durch Lösen der Säure in alkoholischer Salzsäure und Zusatz von absolutem Aether. Sie bildet zarte, farblose, seideglänzende, sauer reagirende Nadeln, die in trockener Luft verwittern, in Wasser und Alkohol äufserst leicht, in Aether nicht löslich sind. Bei 100° wasserfrei. *Salpeters. Amidodimethylpropionsäure* trocknet beim Verdunsten ihrer Lösung zu einem Syrup ein, der im Vacuum zu einer strahligkrystallinischen Masse erstarrt. Aus ihrer alkoholischen Lösung wird die Verbindung durch Aether in langen Nadeln abgeschieden. *Salzs. Amidodimethylpropionsäure-Platinchlorid* $(C_5H_{11}NO_2 . HCl)_2 + PtCl_4$ entsteht beim Auflösen von Platinchlorid in der Lösung der concentrirten Lösung der Säure oder ihres Chlorhydrats und krystallisirt aus der syrupdicken wässerigen Lösung in triklinen Krystallen. Nach Lüdeke ist a : b : c = 0,9239 : 1 : 1,1844. Flächen a = ∞P̄∞, b = ∞P̆∞, c = 0P, s = ∞',P, d = 'P̆∞, f = 5,P'∞. Winkel a : c = 110°23,8',

a : b = 91°41,2′; d : c = 124°54,5′; b : c = 75°51,5; a : s = 141°12,7′. Spaltbar vollkommen parallel c. Bei Betrachtung eines auf c liegenden Krystalls bilden die optischen Elasticitätsaxen mit der Kante c : f einen Winkel von 6°. In kochendem Alkohol ist das Salz löslich, durch Aether wird es aus dieser Lösung vollkommen ausgefällt. -- Bei der Oxydation des *Triacetonamins* entsteht neben einer kleinen Menge *Amidodimethylpropionsäure* als Hauptproduct *Imidodimethylessigdimethylpropionsäure* $NH\langle{}^{C(CH_3)_2\text{-}COOH}_{C(CH_3)_2\text{-}CH_2\text{-}COOH}$. Dieselbe bildet Aggregate kleiner farbloser Krystallkörner, welche sauer schmecken und reagiren, sich in kaltem Wasser ziemlich schwer, in heifsem leichter, in Alkohol, selbst kochendem, nur äufsert wenig lösen. Die wässerige Lösung giebt mit neutralem und basisch essigs. Blei, salpeters. Quecksilberoxydul, Quecksilberchlorid, Platinchlorid und Pikrinsäure keine Niederschläge. Beim Erhitzen verflüchtigt sie sich, ohne zu schmelzen, aber unter Zersetzung, indem wahrscheinlich Amidodimethylessigsäure entsteht. Das *Kupfersalz* $C_9H_{15}NO_4Cu + H_2O$ bildet sehr dunkelblaue Krystalle, welche erst bei höherer Temperatur (bis 160°) wasserfrei werden. Das *saure Silbersalz* $C_9H_{16}NO_4Ag$ bleibt beim Verdampfen der heifs bereiteten Lösung (beim Kochen tritt Silberausscheidung ein) im Vacuum bei Lichtabschlufs als eine fast weifse, undeutlich krystallinische Masse zurück. Ein *salpeters. Silberdoppelsalz* $C_9H_{16}NO_4Ag + NO_3Ag + H_2O$ scheidet sich in weifsen glänzenden Krystallkörnern aus einer heifsen wässerigen, mit Ammoniak neutralisirten Lösung der Imidosäure ab, die mit soviel Silbernitrat versetzt ist, dafs auf 1 Mol. Säure 2 Mol. Silbernitrat kommen. Das Salz wird bei 100° wasserfrei und zersetzt sich bei stärkerem Erhitzen unter lebhaftem Versprühen. Das neutrale Silbersalz konnte nicht erhalten werden. Das *Ammoniaksalz* scheidet sich aus der stark concentrirten Lösung (welche freie Säure enthält) in mikroskopischen Nädelchen aus. Seine Lösung giebt mit neutralem und basischem Bleiacetat, Quecksilberoxydulnitrat und Quecksilberchlorid keinen Niederschlag, mit Zinksulfat nach einiger Zeit einen körnigen Nieder-

schlag des sauren Zinksalzes. Das *saure Kalisalz* $C_9H_{16}NO_4K + 2H_2O$ krystallisirt aus der mit Kaliumcarbonat genau neutralisirten Lösung nach starker Concentration als strahlig-krystallinische Masse aus. Es ist auch in Alkohol sehr leicht löslich; aus der mit Aether überschichteten Lösung bilden sich farblose Nadeln und Prismen. Die mit *Barythydrat* genau neutralisirte Säurelösung trocknet zu einer amorphen Masse ein. Das *saure Zinksalz* $(C_9H_{16}NO_4)_2Zn + 6H_2O$ wird durch genaues Neutralisiren der Säure mit Zinkcarbonat erhalten und stellt deutliche, oft ziemlich grofse farblose Krystalle dar. Es löst sich in kaltem Wasser ziemlich leicht, noch reichlicher in heifsem, schwer in Alkohol, nicht in Aether. Das *neutrale Zinksalz* $C_9H_{15}NO_4Zn + H_2O$ wird durch Kochen der Säure mit überschüssigem Zinkcarbonat und Eindampfen der Lösung als sandiges, aus mikroskopischen Prismen bestehendes Pulver erhalten. Es löst sich in Wasser kaum, in Alkohol und Aether nicht. Das *salzs. Salz* $C_9H_{17}NO_4.HCl$ ist strahlig-krystallinisch, in Wasser äufserst leicht, leicht auch in kochendem Alkohol löslich, nicht in Aether. Mit Platinchlorid scheint es keine Verbindung zu geben. Das *salpeters. Salz* bildet eine strahlig-krystallinische, in Wasser und Alkohol sehr lösliche Masse, zuweilen auch kleine Prismen. Aether scheidet es aus der alkoholischen Lösung in Körnern aus. Das *saure schwefels. Salz* erhält man durch Mischen der berechneten Mengen der Bestandtheile und Verdunsten im Vacuum als zähen, in Wasser und Alkohol sehr leicht, in Aether nicht löslichen Syrup. Das neutrale Salz scheint nicht darstellbar zu sein, eine entsprechend hergestellte Lösung scheidet beim Verdunsten freie Imidosäure aus. — Heintz schliefst aus der Bildung der Imidosäure auf die Formel des Triacetonamins $NH\left\langle\begin{matrix}C(CH_3)_2\text{-}CH_2\\C(CH_3)_2\text{-}CH_2\end{matrix}\right\rangle CO$.

Nach F. Engelhorn (1) läfst sich die Polymerisirung, welche die *Methacrylsäure* beim Behandeln mit Bromwasserstoffsäure erleidet (2), vermeiden, wenn man dieselbe mit dem vier-

(1) Fittig, Ann. Chem. **200**, 65. — (2) JB. f. 1876, 582.

bis fünffachen Volum der bei 0° gesättigten Säure übergiefst und einige Zeit im Eisschrank stehen läfst. Es scheidet sich alsdann nichts ab und beim Verdünnen mit Wasser auch nur wenig Oel und durch Umschütteln mit Schwefelkohlenstoff gewinnt man als Product eine neue *(β-)Bromisobuttersäure* $\frac{CH_2Br}{CH_3}>$CH-COOH. Dieselbe erstarrt durch Abkühlung zu einer Krystallmasse, welche bei 22° wieder schmilzt. Auch die früher (1) beschriebene *Jodisobuttersäure* ist demnach wahrscheinlich die β-Verbindung, um so mehr, als ihr Schmelzpunkt unter dem der α-Bromisobuttersäure (45°) liegt. Die β-Bromisobuttersäure giebt beim Behandeln mit Barythydrat keine Oxysäure, sondern spaltet sich glatt in Bromwasserstoff und Methacrylsäure. Auch α-Bromisobuttersäure zersetzte sich nach demselben Verfahren (von Markownikoff) zum grofsen Theil (38 Proc.) in derselben Weise, während 54 Proc. in α-Oxyisobuttersäure übergingen (eine etwas gröfsere Menge, 67 Proc., bei der Anwendung von kohlens. Natrium, welches daher zur Darstellung der Oxyisobuttersäure vorzuziehen ist). Die Methacrylsäure ist besonders ausgezeichnet durch die Leichtigkeit, mit welcher sie in eine feste polymere Modification übergeht. Diese Umwandlung erleidet sie zum Theil bei jeder Destillation, ferner in Berührung mit Salzsäure, bei längerer Aufbewahrung und am schnellsten durch Erhitzen im zugeschmolzenen Rohre auf 130° : so erhält man sie als harte, weifse, porcellanartige Masse. Sie ist in allen indifferenten Lösungsmitteln unlöslich. In kaltem Wasser quillt sie allmählich zu einer wasserhellen Gallerte auf, ohne sich jedoch zu lösen; beim Erhitzen der scheinbaren Lösung scheidet sie sich als undurchsichtige weifse dehnbare Masse ab, die im Vacuum über Schwefelsäure nach und nach in eine spröde durchsichtige Masse übergeht. Diese enthält noch 14 Proc. Wasser, welche erst bei 130 bis 140° entweichen. Die Substanz zersetzt sich erst weit über 300° ohne vorher zu schmelzen. Sie besitzt die Eigenschaften einer schwachen Säure, sie löst sich in Ammoniak

(1) JB. f. 1876, 532.

und fällt aus der Lösung durch Salzsäure in Flocken, die beim Erwärmen klebrig werden. Die ammoniakalische Lösung giebt mit Chlorbaryum und Chlorcalcium Niederschläge, die sich zu zähen Massen zusammenballen, beim Erhitzen mit Wasser merkwürdigerweise steinhart und beim Erkalten wieder weich werden. Sie entsprechen keiner bestimmten Formel. Die stärksten chemischen Agentien (Chromsäure, rauchende Salpetersäure, concentrirte Schwefelsäure, schmelzendes Kalihydrat) wirken auf die Substanz entweder gar nicht, oder doch ohne Bildung faſsbarer Producte.

G. W. A. Kahlbaum (1) hat gezeigt, daſs die von Alberti (2) ausgeführten Versuche nicht zum Nachweis der Identität von Geuther's *Monochlortetracrylsäure* mit Sarnow's *Monochlorcrotonsäure* hinreichen und hat gefunden, daſs die beiden Säuren vielmehr isomer sind. Sie unterscheiden sich hauptsächlich darin, daſs die Monochlortetracrylsäure bei der Behandlung mit Kalihydrat in Tetrolsäure übergeht, während die Monochlorcrotonsäure, wie schon Sarnow angiebt, unter genau denselben Versuchsbedingungen völlig unverändert bleibt. Den Schmelzpunkt der *Tetrolsäure* fand Kahlbaum bei 76°. Ueber die weiteren Unterschiede der bekannten Monochlorcrotonsäuren macht Er folgende Angaben :

Monochlortetracrylsäure.	*Monochlorcrotonsäure.*	*Monochlorquartenylsäure.*
Lange spitze spröde Nadeln vom Schmelzpunkt 94,5°. Schwer flüchtig mit Wasserdampf. Bei 12,5° in 44,4 Thl., bei 19° in 85 Thl. Wasser löslich. Giebt mit nascirendem Wasserstoff feste Crotonsäure.	Breite biegsame Nadeln vom Schmelzpunkt 97,5°. Ziemlich flüchtig mit Wasserdampf. Bei 12,5° in 50,8 Thl., bei 19° in 89 Thl. Wasser löslich. Giebt mit nascirendem Wasserstoff feste Crotonsäure.	Feine Nadeln vom Schmelzpunkt 59,5°. Leicht flüchtig mit Wasserdampf. Bei 7° in 79 Thl. Wasser löslich. Giebt mit Kalilauge keine Tetrolsäure, mit nascirendem Wasserstoff flüssige Isocrotonsäure.

(1) Ber. 1879, 2335. — (2) JB. f. 1876, 533 (Original : Inauguraldissertation, Straſsburg 1876).

Die Monochlormethacrylsäure (1) hat Kahlbaum nicht untersucht. Er hält folgende Constitutionsformeln für die richtigen :


CH_3-CCl=CH-COOH
Monochlortetracrylsäure


CH_3-CH=CCl-COOH
Monochlorcrotonsäure (Sarnow).

Lagermark (2) machte eine vorläufige Mittheilung über die Synthese der *Tetrolsäure.* Leitet man Kohlensäure in langsamem Strom über *Allylennatrium,* welches bei der Einwirkung von Natrium auf eine ätherische Lösung von Allylen (aus Propylenbromid) als weifses krystallinisches Pulver niederfällt, so entsteht *tetrols. Natrium* $C_4H_3O_2Na$. Die freie Säure erwies sich identisch mit der Säure von Geuther (3). Fast alle Salze derselben sind löslich, die Lösung des Natriumsalzes liefert unlösliche Niederschläge nur mit Quecksilberchlorid und ammoniakhaltiger Kupfersulfatlösung. Die Säure liefert ein flüssiges *Bromadditionsproduct,* welches unter Bromwasserstoffentwicklung krystallinisch wird.

E. Demarçay (4) machte nähere Angaben über die im JB. f. 1877, 692 beschriebenen Säuren. Die *Tetrylsäure* $3 C_4H_4O_2 + H_2O$ krystallisirt aus Wasser in schönen triklinen Krystallen. Sie ist wie ihre Homologen in kaltem Wasser wenig löslich, reichlich in Alkohol, Aether und siedendem Wasser. In kaltem Chloroform unlöslich, löst sie sich leicht in kochendem, Spuren von Alkohol enthaltendem. Die *Pentylsäure* $3 C_5H_6O_2 + H_2O$ krystallisirt aus Wasser bei langsamer Verdunstung in schönen rhombischen Krystallen. Sie schmilzt bei 127 bis 128° (nicht 150°). Die *Hexylsäure* $3 C_6H_8O_2 + H_2O$ aus Acetylpropylessigäther scheidet sich aus der kochenden wässerigen Lösung in perlmutterglänzenden Tafeln vom Schmelzpunkt 126° ab. Die *Isohexylsäure* $3 C_6H_8O_2 + H_2O$, aus Acetylisopropylessigäther erhalten, bildet bei langsamem Verdunsten ihrer ätherischen Lösung grofse orthorhombische Prismen vom Schmelzpunkt 124°. Bei der Salzbildung verhalten sich diese Säuren insofern sehr

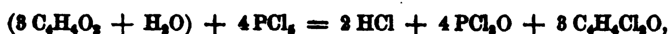
(1) Gottlieb, JB. f. 1875, 532; Morawski, JB. f. 1876, 534. — (2) Ber. 1879, 853 (Corresp.). — (3) JB. f. 1871, 578; vgl. auch den vorhergehenden Artikel. — (4) Compt. rend 88, 126.

eigenthümlich, als ihre Radicale $C_4H_4O_2$ u. s. w. sich mit verschiedenen Mengen Base (BaO, Ag_2O u. s. w.) vereinigen, so dafs, wenn man erstere mit A, letztere mit B bezeichnet, die Salze den Formeln :



$$2A + B, \quad 3A + B, \quad 5A + 2B$$

entsprechen. Schwefelsäure löst die Säuren ohne Veränderung, selbst bei 100°. Brom und Chlor addiren sich und geben Flüssigkeiten, welche von kaltem Wasser nicht angegriffen werden. Phosphorchlorid reagirt auf Tetrylsäure nach der Gleichung :



$$(3\,C_4H_4O_2 + H_2O) + 4\,PCl_5 = 2\,HCl + 4\,PCl_3O + 3\,C_4H_4Cl_2O,$$

auf die Homologen in analoger Weise. Der Körper $C_4H_4Cl_2O$ ist flüssig, in Wasser unlöslich, von schwach aromatischem Geruch. Siedepunkt 171 bis 172°, spec. Gewicht 1,471 bei 10°. Wasser, Alkohol, Ammoniak, Kali wirken auch bei 100° nicht darauf ein. Er verbindet sich mit Brom und Chlor leicht zu schön krystallisirenden, ebenso widerstandsfähigen Verbindungen, welche offenbar substituirte Ketone sind. $C_4H_4Cl_4O$ schmilzt bei 48 bis 48,5°, $C_4H_4Cl_2Br_2O$ bei 67 bis 67,5°. Die homologe Verbindung $C_5H_6Cl_2O$ siedet bei 189 bis 192° unter merklicher Zersetzung, $C_6H_8Cl_2O$ ist nicht unzersetzt destillirbar. Kalihydrat zerlegt die Tetrylsäure bei 150° in Ameisensäure und Propionsäure :



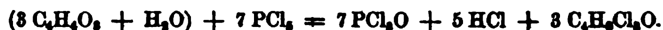
$$C_4H_4O_2 + 2\,KHO = C_3H_5KO_2 + CHKO_2$$

und in analoger Weise die anderen Säuren.

In einer zweiten Abhandlung beschreibt E. Demarçay (1) die *Homologen der Oxyheptylsäure* (2) genauer. *Oxytetrylsäure* $3\,C_4H_4O_3 + H_2O$ (früher Tetrensäure genannt) schmilzt bei 203 bis 204° und krystallisirt aus siedendem Wasser in Warzen, die aus feinen Nadeln bestehen, aus Alkohol in deutlichen Krystallen. Sie ist sehr löslich in Alkohol, Aether und kochendem Wasser, ziemlich löslich in kaltem, unlöslich in Chloroform (ebenso die Homologen). *Oxypentylsäure* $3\,C_5H_6O_3 + H_2O$ schmilzt

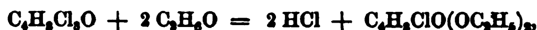
(1) Compt. rend. 88, 289. — (2) JB. f. 1878, 728.

bei 193°, ist weniger löslich in Wasser und von anderer Krystallform, im übrigen der vorigen ähnlich. *Oxyhexylsäure* $3\,C_6H_8O_3 + H_2O$, aus Propylacetylessigäther, schmilzt bei 173 bis 174° und krystallisirt aus heifsem Wasser in glänzenden Blättchen. *Isooxyhexylsäure*, aus Isopropylacetylessigäther, schmilzt bei 186 bis 187° und krystallisirt aus Alkohol in schönen monoklinen Krystallen. Es sind sämmtlich starke Säuren, welche kohlens. Salze leicht zersetzen. Die Salze entsprechen (für die Oxytetrylsäure) der Formel $C_4H_3\overset{I}{M}O_3 + \overset{I}{M}_2O$; sie sind meistens gut krystallisirt. Die Kupfer- und Silbersalze sind schwerlöslich. Mit Alkohol auf 150° erhitzt bilden die Säuren leicht Aether. Mit nascirendem Wasserstoff (aus Zink und Salzsäure) verbinden sie sich. So entsteht aus der Oxytetrylsäure eine *Hydroxytetrylsäure* $C_4H_6O_3$, welche bei 111° schmilzt, leicht, wiewohl undeutlich krystallisirt und in Wasser, Alkohol und Aether leicht löslich ist. Die Löslichkeit der Homologen ist geringer. Phosphorchlorid wirkt auf Oxytetrylsäure und ihre Homologen unter Bildung chlorhaltiger, nicht destillirbarer Oele, z. B. :



$$(3\,C_4H_4O_3 + H_2O) + 7\,PCl_5 = 7\,PCl_3O + 5\,HCl + 3\,C_4H_5Cl_3O.$$

Mit Alkohol, unter Vermeidung der Erwärmung behandelt, geben diese zunächst ein intermediäres Product, nach der Gleichung :



$$C_4H_5Cl_3O + 2\,C_2H_6O = 2\,HCl + C_4H_5ClO(OC_2H_5)_2,$$

welches durch Ammoniak in ein in langen glänzenden Nadeln krystallisirendes Amid $C_4H_5(NH_2)O(OC_2H_5)_2$ verwandelt wird; alsdann wird in einer zweiten Reactionsphase der Aether $C_4H_5O(OC_2H_5)_3$ oder, wenn der Alkohol wasserhaltig ist, die Verbindung $C_4H_5O(OH)(O\,.\,C_2H_5)_2$ gebildet. Diese Aether liefern mit wässerigem Ammoniak ein Amid $C_{12}H_9(NH_2)_5O_5$, welches man auch direct aus dem Chlorid erhält :



$$3\,C_4H_5Cl_3O + 2\,H_2O + 5\,NH_3 = 9\,HCl + C_{12}H_9(NH_2)_5O_5$$

und welches als Amid der Oxytetrylsäure anzusehen ist ($3\,C_4H_4O_3 + H_2O = C_{12}H_9(OH)_5O_5$). — In einer dritten Abhandlung (1)

(1) Compt. rend. 69, 841.

leitet Demarçay auf Grund des beschriebenen Verhaltens für die Tetrylsäure die Formel

$$\begin{matrix} CH_2\text{-}CH_2 \\ | \quad\; | \\ CO\text{-}CO \end{matrix}$$

ab, wonach sie als das Radical der Bernsteinsäure, als *Succinyl* erscheint und demgemäfs die Oxytetrylsäure als Radical der Aepfelsäure, *Malyl*

$$\begin{matrix} CH_2\text{-}CH(OH) \\ | \quad\; | \\ CO\text{-}CO \end{matrix}$$

. Die homologen Säuren enthalten dann an Stelle von Wasserstoff Alkoholradicale.

E. Duvillier (1) stellte den *α-Methyloxybuttersäureäthyläther* (2) im reinen Zustande dar durch Einwirkung von Jodäthyl auf methyloxybutters. Natrium. Er siedet bei 159 bis 161° und besitzt einen angenehmen Geruch. Der *α-Methyloxybuttersäuremethyläther* wurde direct aus *α-Brombuttersäuremethyläther* (3) und Natriummethylat erhalten; er siedet zwischen 155 und 160°. Mit alkoholischem Ammoniak mehrere Tage auf 100° erhitzt liefert er *α-Methyloxybutyramid* $CH_3\text{-}CH_2\text{-}CH(OCH_3)\text{-}CONH_2$, welches aus Wasser in feinen, verfilzten, bei 77 bis 78° schmelzenden Nadeln krystallisirt und schon unter 100° sich verflüchtigt.

Derselbe (4) hat Seine Untersuchung über *Methyl-* und *Aethyloxybuttersäure* mit den Details mitgetheilt.

Schüttelt man nach F. Allihn (5) *Acetmonochloressigäther* (6) mit ammoniakalischer Kupfersulfatlösung, so scheidet sich ein grüner, in Wasser unlöslicher Niederschlag von *Kupferacetmonochloressigäther* $(C_6H_8ClO_3)_2Cu$ ab, welcher sich in Alkohol, Aether, Aceton, Essigäther, Chloroform, Benzol und Schwefelkohlenstoff leicht löst. Durch Umkrystallisiren aus letzterem erhält man die Verbindung in grünen, stark glänzenden, vierseitigen Blättchen. *Magnesium-*, *Nickel-* und *Kobaltlösungen* geben analoge

(1) Compt. rend. **88**, 598. — (2) JB. f. 1878, 705. — (3) Dargestellt durch sechs- bis achtstündiges Kochen von roher Brombuttersäure (5 Thl.) mit Methylalkohol (4 Thl.). Er siedet zwischen 165 und 172°. — (4) Ann. chim. phys. [5] **17**, 527. — (5) Ber. 1879, 1298. — (6) JB. f. 1878, 707.

aber unbeständige Verbindungen. Da Acetdichloressigäther keine entsprechende Verbindung giebt, so schreibt Allihn der obigen die Constitutionsformel $\begin{matrix} CH_3\text{-}CO\text{-}C(COOC_2H_5)Cl \\ CH_3\text{-}CO\text{-}C(COOC_2H_5)Cl \end{matrix} \!\!>\! Cu$ zu.

Nach Guareschi und Del-Zanna (1) ist *Isoamylsuccinat* (2), aus Amyljodid und Silbersuccinat dargestellt, eine farblose, ölige, schwach angenehm (beim Erwärmen nach Moschus) riechende und bei — 16° nicht erstarrende Flüssigkeit vom spec. Gewicht 0,9612 bei 13° und Siedepunkt 280° (corrigirt 289,9°) bei 728 mm Druck.

E. Bandrowski (3) beobachtete gelegentlich der Darstellung von *Dibrombernsteinsäure*, dafs diese Säure ebenso wie die isomere Isodibrombernsteinsäure beim Kochen mit Wasser nach der Gleichung $C_4H_4Br_2O_4\text{-}HBr = C_4H_3BrO_4$ zersetzt wird und zwar entsteht bei längerem Kochen mit dem $1^1/_2$ fachen Gewicht Wasser am Rückflufskühler eine bei 129 bis 130° schmelzende Säure, welche mit Kekulé's *Metabrommaleïnsäure* identisch ist, dagegen beim Erhitzen mit Wasser auf 140° eine bei 172° schmelzende Säure von gleicher Zusammensetzung.

Dibrombernsteinsäurediäthyläther vom Schmelzpunkt 58° krystallisirt nach C. Bodewig (4) im rhombischen System. a : b : c = 0,5589 : 1 : 0,3950. Formen : p = ∞ P(110), r = $\bar{P}\infty$(101), q = $\breve{P}\infty$(011), b = $\infty\breve{P}\infty$(010). Die Krystalle sind farblos, langprismatisch; ein Paar paralleler Flächen ist stets gröfser entwickelt, als das andere. Winkel p : p = 58°24′, p : r = 59°45′. Spaltbarkeit nicht nachweisbar. *Dibrombernsteinsäuredimethyläther* vom Schmelzpunkt 61,5 bis 62° krystallisirt monoklin. a : b : c = 0,5411 : 1 : ?. β = 84°27′. Formen: p = ∞P(110), c = 0P(001), b = ∞P∞(010). Winkel p : p = 56°36′, p : c = 85°7′. Spaltet vollkommen nach b. Ebene der optischen Axen senkrecht zu b. Der optische Axenwinkel,

(1) Ber. 1879, 1699 (Corresp.). — (2) Bernsteinsäureamyläther ist schon von Claus (JB. f. 1867, 460) dargestellt. — (3) Ber. 1879, 344. — (4) Zeitschr. Kryst. 3, 394.

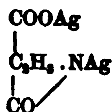
an einer Spaltplatte in Oel gemessen, ergab für Li-Roth 104°52′, für Na-Gelb 104°29′. Optisch positiv.

P. Griefs (1) erhielt bei der Behandlung von *Asparagin* mit Methylalkohol, Kalihydrat und Methyljodid neben Tetramethylammoniumjodid, das sich in Krystallen ausscheidet, eine neue Säure $C_4H_5NO_3$, welche aus der concentrirten Mutterlauge durch Salzsäure krystallinisch gefällt wird :

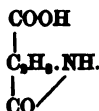


$$C_4H_8N_2O_3 + 4\,CH_3J = C_4H_5NO_3 + (CH_3)_4NJ + 3\,HJ.$$

In kaltem Wasser ist dieselbe nur schwierig löslich, ziemlich reichlich dagegen in kochendem, aus welchem sie in weifsen vierseitigen Blättchen anschiefst. Weniger leicht ist sie in heifsem Alkohol löslich, aus dem sie sich in mehr prismatischen oder tafelförmigen Krystallen ausscheidet, fast gar nicht in Aether. Sie schmeckt sauer. Beim Erhitzen schmilzt sie zuerst und zersetzt sich dann. Das *Baryumsalz* dieser Säure $(C_4H_4NO_3)_2Ba + 6\,H_2O$ krystallisirt in weifsen, in kaltem Wasser ziemlich schwer löslichen Blättchen. Das *neutrale Silbersalz* $C_4H_4NO_3Ag$ wird in sehr kleinen, in heifsem Wasser ziemlich leicht löslichen Nadeln oder Blättchen erhalten, wenn eine nicht zu verdünnte neutrale Ammonsalzlösung mit Silbernitrat versetzt wird, während aus ammoniakalischen Lösungen das *basische Silbersalz* $C_4H_3NO_3Ag_2$ fällt. Letzterem giebt Derselbe die Formel :



und der Säure :



G. v. Bechi (2) hat einige *Succinylverbindungen* des *o*- und *p-Toluidins* beschrieben. Die beiden Tolylsuccinimide sind schon früher dargestellt. Das *o-Tolylsuccinimid* (3) bildet

(1) Ber. 1879, 2117. — (2) Ber. 1879, 25, 320. — (3) JB. f. 1877, 741.

glänzende Nadeln, welche bei 75° schmelzen und bei 338 bis 340° bei 733 mm Druck destilliren. Das *p-Tolylsuccinimid* (1) stellt ebenfalls Nadeln dar, welche bei 150° schmelzen und bei 344 bis 345° bei 733 mm Druck destilliren. Durch Erhitzen der Imide im alkoholischen Ammoniak im zugeschmolzenen Rohre werden die Succinamide erhalten. *o-Tolylsuccinamid* $C_2H_4\langle{}^{CO-NH_2}_{CO-NH.C_6H_4CH_3}$ bildet glänzende Blättchen, welche bei 160° schmelzen und durch stärkeres Erhitzen in o-Tolylsuccinimid und Ammoniak gespalten werden. *p-Tolylsuccinamid* schmilzt bei 148° und ist schwerer löslich. Die Tolylsuccinaminsäuren $C_2H_4\langle{}^{COOH}_{CO.NH.C_6H_4CH_3}$ werden aus den Imiden durch Kochen mit Barytwasser, Ausfällen mit Schwefelsäure und Erkalten des Filtrats erhalten. Die *o-Tolylsuccinaminsäure* bildet glänzende Nadeln, die bei 97° schmelzen und bei weiterem Erhitzen in Wasser und Tolylsuccinimid zerfallen. Ihr *Baryumsalz* $C_{22}H_{24}N_2O_6Ba + H_2O$ ist eine körnige Masse. Die *p-Tolylsuccinaminsäure* schmilzt bei 157°, ihr *Baryumsalz* krystallisirt in glänzenden Schuppen mit 1 Mol. Wasser. *Ditolylsuccinimide* $C_2H_4(CO.NH.C_6H_4.CH_3)_2$ entstehen durch Erhitzen von 2 Mol. Toluidin mit 1 Mol. Bernsteinsäure. Die o-Verbindung schmilzt bei 100°, die p-Verbindung bei 256°. Weiſse Nadeln, die beim Erhitzen in Toluidin und Tolylsuccinimid zerfallen.

C. Petri (2) theilte eine Untersuchung über *Fumarsäure* und *Maleïnsäure* mit, deren wesentlicher Zweck darin bestand, den Widerspruch zu beseitigen, in welchem die Existenz zweier verschiedener Monobrommaleïnsäuren mit der früher (3) für die Maleïnsäure aufgestellten Formel stand. Derselbe hält es durch Seine Untersuchung für erwiesen, daſs nur die *Brommaleïnsäure* ein wirkliches Derivat der Maleïnsäure, die *Isobrommaleïnsäure* aber ein Substitutionsproduct der Fumarsäure sei. 1. *Verhalten der Fumarsäure und Maleïnsäure gegen Brom.*

(1) JB. f. 1875, 742. — (2) Ann. Chem. 195, 56. — (3) JB. f. 1877, 658.

Petri bestätigte die Angabe von Kekulé, wonach beim Erhitzen von Fumarsäure mit Brom und Wasser nur gewöhnliche Dibrombernsteinsäure, aus Maleïnsäure auf gleiche Art ein Gemenge von gewöhnlicher und Isodibrombernsteinsäure entsteht. Bei gewöhnlicher Temperatur tritt bei Fumarsäure dieselbe Reaction erst nach längerer Zeit (14 Tagen) ein, während Maleïnsäure durch Brom und Wasser sehr bald theils in Isodibrombernsteinsäure, theils in Fumarsäure verwandelt wird. So erklärt sich die Beobachtung Kekulé's. Für die Darstellung von Isodibrombernsteinsäure ist es, da dieselbe sich von Dibrombernsteinsäure leichter als von Fumarsäure trennen läfst, zweckmäfsig, den Procefs zu Ende gehen zu lassen, indem man das Gemisch von Maleïnsäure (10 Thl.), Brom (14 Thl.) und Wasser (10 Thl.) mehrere Tage stehen läfst. Die Trennung beruht auf der leichteren Löslichkeit der Isosäure. 2. *Die isomeren Brommaleïnsäuren.* Petri fand, ebenso wie Bandrowski (1), dafs sich die Dibrombernsteinsäure entgegen der Angabe von Kekulé beim Kochen mit Wasser zersetzt unter Bildung von *Brommaleïnsäure.* Nach dreistündigem Kochen einer 5 procentigen Lösung am Rückflufskühler ist die Zersetzung vollständig; die erhaltene und gereinigte Brommaleïnsäure schmilzt bei 128°. Kekulé's Metabrommaleïnsäure ist damit identisch. Bei gleicher Behandlung der Isodibrombernsteinsäure erhält man reine, bei 177 bis 178° schmelzende Isobrommaleïnsäure (Iso- und Parabrommaleïnsäure, Kekulé). Es existiren nur diese beiden isomeren Säuren $C_4H_3BrO_4$. Nascirender Wasserstoff (Natriumamalgam) führt merkwürdigerweise beide in Fumarsäure, dann in Bernsteinsäure über. Beim Destilliren wandelt sich die Isobrommaleïnsäure vollständig in Brommaleïnsäure um. Durch kalte rauchende Bromwasserstoffsäure wird die Brommaleïnsäure, ebenso wie nach Anschütz (2) das Brommaleïnsäureanhydrid, theils in gewöhnliche Dibrombernsteinsäure, theils in Isobrommaleïnsäure übergeführt. Letztere wird von kalter Bromwasserstoffsäure sehr langsam angegriffen, schnell bei 100° im

(1) Dieser Bericht S. 628. — (2) JB. f. 1877, 657.

zugeschmolzenen Rohre: hierbei entstehen gleichzeitig beide Dibrombernsteinsäuren. Mit Brom bei Gegenwart von Wasser verbindet sich die Brommaleïnsäure und langsamer auch die Isobrommaleïnsäure schon bei gewöhnlicher Temperatur zu ein- und derselben *Tribrombernsteinsäure* $C_4H_3Br_3O_4$. Diese krystallisirt aus ihrer (durch Schütteln von 10 Thl. Brommaleïnsäure, 10 Thl. Brom und 6 Thl. Wasser hergestellten) Lösung neben Schwefelsäure und Kali im Vacuum in kurzen nadelförmigen, zu Büscheln vereinigten Krystallen. Dieselben schmelzen bei 136 bis 137°, sind aufserordentlich leicht löslich in Wasser, Alkohol und Aether, leicht löslich in Benzol, schwer in Ligroïn und Schwefelkohlenstoff. Sie zerfliefsen an feuchter Luft. Die wässerige Lösung beginnt bei 60° Kohlensäure zu entwickeln, gleichzeitig entsteht Bromwasserstoffsäure und *Dibromacrylsäure* $C_3H_2Br_2O_2$. Nach kurzem Sieden ist die Zersetzung vollständig. Die beim Erkalten zuerst als ein Oel sich ausscheidende Dibromacrylsäure bildet grofse, prachtvoll glänzende, blätterige Krystalle, schmilzt bei 85 bis 86° und siedet unter partieller Zersetzung bei 243 bis 250°. In Alkohol und Aether ist sie sehr leicht, in kaltem Wasser ziemlich schwer, in heifsem leichter löslich. (Die bei 20° gesättigte Lösung enthält 3,355 Proc.) Das *Baryumsalz* $(C_3HBr_2O_2)_2Ba + 2^1/_2 H_2O$ bildet kleine viereckige Tafeln, welche bei 100° wasserfrei werden. Das *Calciumsalz* $(C_3HBr_2O_2)_2Ca + 3^1/_2 H_2O$ krystallisirt beim Erkalten der heifsen Lösung in Büscheln langer Nadeln. Es verliert sein Wasser bei 100°. Der *Aethyläther* $C_2HBr_2COOC_2H_5$ ist eine angenehm riechende, bei 212 bis 214° siedende Flüssigkeit. Bromwasserstoffsäure wirkt auf die Säure bei gewöhnlicher Temperatur nicht ein, bei 100° entsteht eine bei 53° schmelzende Säure, die bisher nicht rein erhalten werden konnte. Petri bezweifelt die Existenz der von Bourgoin (1) beschriebenen Tribrombernsteinsäure.

S. Tanatar (2) beobachtete die Bildung von *Maleïnsäureäther* aus *Dichloressigsäureäther* sowohl beim Erhitzen desselben

(1) JB. f. 1874, 593. — (2) Ber. 1879, 1563.

mit molekularem Silber auf 220°, als bei Behandlung seiner ätherischen Lösung mit Natrium bei gewöhnlicher Temperatur. Das Product enthielt außer unverändertem Dichloressigäther einen höher (bis 210 oder 220°) siedenden Antheil, welcher, gleichgültig ob er vorher destillirt war oder nicht, bei der Verseifung mit Barythydrat maleïns. Baryt lieferte.

Nach J. Ossipoff (1) entsteht beim Einleiten von Chlorwasserstoff in auf 0° abgekühlte alkoholische *Maleïnsäure*lösung derselbe Aether wie aus *Fumarsäure*. Er siedet bei 225 bis 227° und liefert beim Verseifen mit Kalihydrat Fumarsäure. Dagegen erhielt Er, entgegen der Angabe von Anschütz (2), *Maleïnsäureäther* durch Erhitzen von maleïns. Silber mit Aethyljodid als eine lauchartig riechende, bei 208 bis 212° unter Zersetzung destillirende, etwas dickliche Flüssigkeit, welche beim Verseifen Maleïnsäure lieferte. Mit Brom entstand daraus eine Flüssigkeit, aus welcher beim Schütteln mit Barytwasser bei 57 bis 58° schmelzender Dibrombernsteinsäureäther auskrystallisirte, während gleichzeitig das Baryumsalz einer bei 173 bis 175° schmelzenden Säure sich bildete. — Beim Einleiten von Salzsäure in auf 0° abgekühlte methylalkoholische Lösungen von Fumar- oder Maleïnsäure wird *Fumarsäuremethyläther* gebildet, welcher bei 105 bis 107° schmilzt und ein bei 62 bis 64° schmelzendes Bromadditionsproduct liefert.

R. Anschütz (3) hat einige *Aether* der *Fumarsäure* und *Maleïnsäure* (4) genauer beschrieben. Die Fumarsäureäther wurden sowohl aus Fumarsäure und den betreffenden Alkoholen durch Salzsäure, als durch Zersetzung des Silbersalzes mit Alkyljodiden erhalten, die Maleïnsäureäther nur auf letzterem Wege, unter sorgfältiger Beseitigung jeder Spur freien Jods, da durch Jod die Maleïnsäureäther beim Erwärmen glatt in Fumarsäureäther verwandelt werden (hierdurch erklärt sich der

(1) Ber. 1879, 2095 (Corresp.). — (2) JB. f. 1878, 713; vgl. den folgenden Artikel. — (3) Ber. 1879, 2280. — (4) Maleïnsäure gewinnt man am besten aus reinem Maleïnsäureanhydrid, dieses durch Behandlung von roher Maleïnsäure mit Acetylchlorid und Umkrystallisiren aus Chloroform.

frühere Mifserfolg (1)). *Fumarsäurediäthyläther* siedet bei 218 bis 218,5° und besitzt bei 17,5° das spec. Gewicht 1,0522. Mit Brom liefert er den bei 58° schmelzenden Dibrombernsteinsäureäther. *Fumarsäuredimethyläther* bildet weifse Krystalle, die bei 102° schmelzen und bei 192° destilliren. Er ist in kaltem Wasser schwer, in heifsem etwas leichter löslich und verflüchtigt sich mit den Wasserdämpfen, ihnen einen angenehmen Geruch ertheilend. Selbst bei gewöhnlicher Temperatur sublimirt er leicht. In Alkohol, Methylalkohol, Aether, Schwefelkohlenstoff ist er in der Kälte nicht leicht, in der Wärme leicht löslich, leicht auch in kaltem Chloroform. Brom führt ihn in den bei 61 bis 62° schmelzenden Dibrombernsteinsäuredimethyläther über. *Maleïnsäurediäthyläther* ist eine farblose, bei 225° siedende Flüssigkeit, im Geruch dem Fumarsäureäther sehr ähnlich. Durch Brom wird er in Dibrombernsteinsäureäther (Schmelzpunkt 58°), durch Jod in Fumarsäureäther übergeführt. *Maleïnsäuredimethyläther* ist eine farblose Flüssigkeit, die vor der Destillation das spec. Gewicht 1,1529 bei 14° besitzt und bei 205° siedet. Bromdämpfe verwandeln ihn langsam, Jod in der Wärme ziemlich schnell in Fumarsäuremethyläther (2).

In Gemeinschaft mit Aschman hat Anschütz ferner einige Aether der Monobromfumarsäure und Monobrommaleïnsäure durch Einwirkung von Alkyljodiden auf deren Silbersalze dargestellt. *Monobromfumars. Silber* bleibt nach dem Ausfällen amorph, monobrommaleïns. Silber wird bald deutlich krystallinisch. *Monobromfumarsäuredimethyläther* $C_2HBr(COOCH_3)_2$ bildet gut ausgebildete durchsichtige Krystalle, die bei 30° schmelzen. *Monobrommaleïnsäuredimethyläther* ist eine fast farblose Flüssigkeit, die bei 30 bis 40 mm Druck bei 120 bis 129°, bei gewöhnlichem Druck bei 237 bis 238° siedet. Mit Jod erwärmt geht er in den vorigen Aether über. *Monobrommaleïnsäurediäthyläther* entsteht aus Dibrombernsteinsäurediäthyläther beim Er-

(1) JB. f. 1878, 718. — (2) Die Abweichungen der Temperaturangaben von Ossipoff (vgl. den vorigen Artikel) hält Anschütz durch einen Fehler des von Ossipoff benutzten Thermometers für veranlafst.

hitzen auf 130 bis 170° neben Bromwasserstoff; er siedet bei 30 bis 40 mm Druck bei 143°, bei gewöhnlichem Druck bei 256° und hat bei 17,5° das spec. Gewicht 1,4095. Alle drei beschriebenen Aether greifen die Haut unter starker Blasenentwicklung an.

Nach Ossipoff (1) wird *Fumarsäure* von Salpetersäure (spec. Gewicht 1,2 bis 1,4) nicht oxydirt. Beim Erwärmen mit 10procentiger Kaliumpermanganatlösung erhielt Er neben Kohlensäure eine bei 99 bis 101° schmelzende Säure mit unlöslichem Kalksalz (offenbar Oxalsäure. S.).

S. Tanatar (2) hat *Dioxyfumarsäure* neben Oxalsäure und Kohlensäure durch Oxydation von Fumarsäure mit übermangans. Kali erhalten. Die Fumarsäure wird hierzu mit so viel Kalilauge übergossen, dafs sich saures Salz bildet oder noch ein Theil der Säure ungelöst bleibt und die Oxydation mit einer kalt gesättigten Lösung des Permanganats unter Vermeidung der Erwärmung ausgeführt. Die Trennung der Producte beruht wesentlich auf der Unlöslichkeit des basischen dioxyfumars. Bleis und der Schwerlöslichkeit der Säure in Alkohol und erleidet je nach dem Ausfall der Oxydation Modificationen, die aus dem Original zu ersehen sind. Die reine *Dioxyfumarsäure* $C_4H_4O_6$ bildet kleine harte weifse Krystalle, die sich in kaltem Wasser ziemlich leicht, jedoch weniger als Oxalsäure, in heifsem wenig mehr lösen. In Alkohol ist sie wenig, in Aether nicht löslich. Bis 200° erwärmt verändert sie sich nicht, bei höherer Temperatur bläht sie sich auf ohne zu schmelzen und zersetzt sich dann unter Bildung eines sauer reagirenden Destillats und Zurücklassung von Kohle. Sie giebt ein *saures Kalisalz* $C_4H_3KO_6$, welches in Wasser noch schwerer ist als saures oxals. Kali, dem es sehr ähnlich sieht. Das *neutrale Kalisalz* ist leicht löslich. In nicht zu verdünnten Lösungen desselben erzeugt *essigs. Baryt* einen Niederschlag, der sich beim Erwärmen löst und beim Erkalten wieder erscheint und in Essigsäure löslich ist; *Strontiansalze* (auch in verdünnten Lösungen) einen kry-

(1) Ber. 1879, 2096 (Corresp.). — (2) Ber. 1879, 2293.

stallinischen, in Essigsäure schwerer löslichen Niederschlag. *Calciumsalze* (auch Gypslösung) werden durch die freie Dioxyfumarsäure und ihre Salze gefällt. Der Niederschlag ist krystallinisch und auch in starker Essigsäure schwer löslich; er enthält bei 100° getrocknet ein Mol. Wasser, welches bei 160° entweicht. Lösungen von Magnesia-, Eisenoxydul-, Zink-, Nickel-, Kobalt-, Cadmium- und Kupfersalzen werden von dioxyfumars. Alkali weder in der Kälte noch beim Kochen gefällt. Das *neutrale Bleisalz* wird nur durch Fällen mit Bleinitrat als amorpher Niederschlag erhalten, während Bleiacetat ein basisches Salz giebt (selbst mit freier Dioxyfumarsäure). Das *Silbersalz* $C_4H_2Ag_2O_6$ ist ein weißer, amorpher, ziemlich lichtbeständiger Niederschlag, welcher sich in kochendem Wasser ohne Zersetzung löst und beim vorsichtigen Erhitzen ohne Verpuffung zersetzt. Die *Quecksilberoxydul-* und *-oxydsalze* sind in Wasser unlöslich. Ein *basisches Kupfersalz* $C_4H_2CuO_6 + 2CuO$ wird durch Sättigen der Säure mit Kupferoxyd erhalten und krystallisirt aus heißer Lösung in hellblauen Nadeln. Der *Aethyläther* $C_4H_2(C_2H_5)_2O_6$ konnte nur durch Erwärmen des Silbersalzes mit einer ätherischen Lösung von Jodäthyl auf 60 bis 70° erhalten werden und bildet eine ölige, angenehm riechende Flüssigkeit, die sich in Wasser, Alkohol und Aether löst und bei 280 bis 290° nicht ohne Zersetzung destillirt. Durch Erhitzen mit Acetylchlorid wurde daraus ein *diacetylirter Aether* $C_4H_2(C_2H_5)_2(C_2H_3O)_2O_6$ erhalten.

E. Bandrowski (1) hat Seine (2) Untersuchung über *Acetylendicarbonsäure* fortgesetzt. Das Kupfersalz $C_4O_4Cu + 3H_2O$ bildet blaue stark glänzende harte Blättchen, die sich in kaltem Wasser schwer lösen, von heißem zersetzt werden. Auch im trockenen Zustande zersetzt sich das Salz unter Schwärzung. Das *Silbersalz* löst sich in etwas concentrirter Salpetersäure klar; alsbald tritt aber heftige Oxydation ein und Silbercyanid scheidet sich aus. Durch Natriumamalgam

(1) Ber. 1879, 2212. — (2) JB. f. 1877, 711; lies daselbst Bandrowski statt Brandrowski.

wird die Acetylendicarbonsäure zu Bernsteinsäure reducirt. Mit 1 Mol. (1) Brom verbindet sie sich in wässeriger Lösung leicht zu einer Säure $C_4H_2Br_2O_4$, welche Bandrowski *Dibromfumarsäure* nennt, weil sie von der isomeren Dibrommaleïnsäure Kekulé's verschieden ist. Sie wird durch Verdunsten der wässerigen Lösung, Abpressen und Umkrystallisiren aus kaltem Wasser in gut ausgebildeten, bis 5mm langen durchsichtigen Krystallen erhalten, welche sich äufserst leicht in Alkohol und Aether lösen. Sie schmilzt bei 219 bis 220° unter Schwärzung. Das *Silbersalz* $C_4Br_2O_4Ag_2 + {}^1/_2\,H_2O$ fällt aus der Säurelösung als körniger weifser, aus kleinen Nadeln bestehender Niederschlag und ist explosiv. Das *Bleisalz* $C_4Br_2O_4Pb$ fällt nur aus concentrirten Säurelösungen durch Bleiacetat allmählich in kurzen Nadeln aus. Es verbrennt ohne Explosion. — Trocken destillirt verwandelt sich die Säure in einen Körper, der im Wesentlichen mit der *Dibrommaleïnsäure* Kekulé's übereinstimmt.

M. Schmöger (2) hat Seine (3) Untersuchung der *Isoäpfelsäure* fortgesetzt. Das *Silbersalz* $C_4H_4Ag_2O_5$ fällt aus der mit Ammoniak annähernd neutralisirten Lösung durch Silbernitrat als ein weifser flockiger Niederschlag, der sich im feuchten Zustande allmählich, schneller bei 60° in mikroskopische Nadeln verwandelt. Das trockene Salz verändert sich bei 60 bis 70° nicht, bei 90° fängt es an, sich zu schwärzen. Auch gegen Licht ist es sehr empfindlich.

O. Ficinus (4) empfiehlt zur Darstellung reiner *Weinsäure* die Ueberführung in das Zinksalz und Zersetzung desselben mit Schwefelwasserstoff.

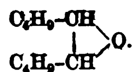
Erwärmt man nach G. Bouchardat (5) *Weinsäure* mit 6 bis 7 Thl. Schwefelsäure mit einem Gehalt von mehr als 80 Proc. Anhydrid sehr langsam auf 40 bis 50°, so erhält man, unter gleichzeitiger Entwicklung von Kohlenoxyd und Schwefeldioxyd

(1) Gröfsere Mengen von Brom bewirken tiefere Zersetzung. — (2) J. pr. Chem. [2] 19, 168. — (3) JB. f. 1876, 589. — (4) Arch. Pharm. [3] 14, 310. — (5) Compt. rend. 89, 99.

(4 Vol. : 1 Vol.), nebst wenig Kohlensäure (2 bis 4 Proc. des Gases), eine farblose Flüssigkeit, in welcher *Tartrelsäure*, *Dissoinsäure*, *Glycolsäure* und *Pyrotraubensäure* nachgewiesen wurden.

Gelegentlich Seiner (1) Versuche über Borcitronensäure hat E. Scheibe auch das Verhalten der Weinsäure gegen Borsäure untersucht. Er findet im Gegensatz zu Duve (2), dafs Borsäure (6 g) durch Weinsäure (30 g) in einer geringen Menge Wasser (30 g) löslich wird. Das günstigste Verhältnifs ist wie bei der Citronensäure 1 Mol. Borsäure : 2 Mol. Weinsäure. Eine solche Lösung liefert unter keiner Bedingung krystallisirte Weinsäure; sie giebt ferner die Weinsteinreaction nicht, welche jedoch sofort eintritt, sobald die Menge der Weinsäure 2 Mol. übersteigt. Sie besitzt ferner fast das 5 fache Drehungsvermögen einer äquivalenten Weinsäurelösung.

J. W. Brühl (3) hat die geringe Zahl der bekannten freien Säureradicale um eins, das *Divaleryl* $(C_5H_9O)_2$, vermehrt. Dasselbe wird durch Eintragen von etwas mehr als 1 At. Natrium in eine Lösung von 1 Mol. Valerylchlorid in dem fünffachen Volum Aether, Waschen der ätherischen Lösung mit Sodalösung und Abdestilliren des Aethers als ein gelbliches dickflüssiges Oel von schwach obstartigem Geruch erhalten. Es siedet bei gewöhnlichem Luftdruck zwischen 270 und 280° unter theilweiser Zersetzung, unter 80 bis 100 mm Druck unzersetzt bei 210 bis 220°. Es giebt weder mit Natriumdisulfit, noch mit Ammoniak feste Verbindungen. In alkoholischer Lösung mit Natriumamalgam behandelt liefert es kein Glycol, sondern wahrscheinlich ein Anhydrid desselben von der Formel:



R. Fittig (4) theilte die Untersuchungen von H. Kopp (5),

(1) In der weiter unten angeführten Abhandlung, S. 292. — (2) Arch. Pharm. 1866, 149, S. 40. — (3) Ber. 1879, 315. — (4) Ann. Chem. 195, 78. — (5) JB. f. 1877, 715.

J. Köbig (1) und A. Pagenstecher über das Römisch-Camillenöl und die in demselben enthaltenen Säuren ausführlich mit. Der Arbeit von Kopp entnehmen wir folgende Angaben über angelicas. und tiglins. Salze. 1) *Angelicas. Salze. Calciumsalz* $(C_5H_7O_2)_2Ca + 2H_2O$. Ist in kaltem Wasser bedeutend löslicher als in warmem; die kalt gesättigte Lösung (bei 17,5° enthält dieselbe 23 Proc. wasserfreies Salz) scheidet beim Erwärmen in einer verschlossenen Röhre schon bei 35 bis 40° prachtvoll glänzende lange nadelförmige Krystalle ab, bei 60 bis 70° ist die ganze Flüssigkeit in einen Krystallbrei verwandelt. *Baryumsalz* $(C_5H_7O_2)_2Ba + 4\frac{1}{2}H_2O$. Sehr leicht lösliche strahlig-krystallinische Masse, die beim Erwärmen im Krystallwasser schmilzt und über Schwefelsäure verwittert. *Silbersalz* $C_5H_7O_2Ag$. Ein weifser Niederschlag, der durch Umkrystallisiren aus siedendem Wasser in farblose federartige Kryställchen übergeht. Das *Kaliumsalz* ist sehr leicht löslich und zerfliefslich. 2) *Tiglins. Salze.* Sie sind weniger löslich als die der Angelicasäure. *Calciumsalz* $(C_5H_7O_2)_2Ca + 3H_2O$. Farblose blätterige, häufig zu Warzen vereinigte Krystalle, die sich in heifsem Wasser viel leichter als in kaltem lösen. Die bei 17° gesättigte Lösung enthält 6,05 Proc. wasserfreies Salz. *Baryumsalz* $(C_5H_7O_2)_2Ba + 4H_2O$. Kleine harte prismatische Krystalle, leichter löslich als das Calciumsalz. Die bei 17,5° gesättigte Lösung enthält 15,7 Proc. wasserfreies Salz. *Silbersalz* $C_5H_7O_2Ag$. Läfst sich trotz seiner geringen Löslichkeit noch aus siedendem Wasser umkrystallisiren. *Kaliumsalz* $C_5H_7O_2K$. Büschelförmig vereinigte, kleine luftbeständige Nadeln. — Köbig zerlegte das Römisch-Camillenöl durch fractionirte Destillation in folgende Antheile. 1) Fraction 147 bis 148°. An Quantität die geringste. Besteht aus *Isobuttersäureäther* mit geringer Beimischung eines Kohlenwasserstoffs. 2) Fraction 177 bis 177,5°. Besteht aus *Angelicasäureisobutyläther*. 3) Fraction 200 bis 201°. Ist *Angelicasäureamyläther* mit einer kleinen Beimischung des isomeren *Tiglinsäureamyläthers*. 4) Fraction 204 bis 205°. Enthält die-

(1) JB. f. 1877, 715 (Köbig ist dort nicht genannt).

selben Bestandtheile wie die vorige, nur im umgekehrten Verhältnifs. 5) Ueber 220° nicht ohne Zersetzung siedender Antheil. Besteht aus den Angelicasäure- und Tiglinsäureäthern eines neuen Hexylalkohols und eines campherartigen Körpers, des *Anthemols*. Der *Hexylalkohol* siedet bei 152 bis 153°, spec. Gewicht bei 15° 0,8295. Er ist primär, aber nicht normal, denn er liefert bei der Oxydation eine von der normalen Capronsäure verschiedene Säure. Das *Calciumsalz* derselben ist wasserfrei, die bei 15° gesättigte Lösung enthält 16,5 Proc. des Salzes. Die meiste Aehnlichkeit hat die Säure mit der Methylisopropylessigsäure von Markownikoff (1). Das *Anthemol* $C_{10}H_{16}O$ bildet eine dicke farblose Flüssigkeit von eigenthümlich campherartigem Geruch. Es siedet bei 213,5 bis 214,5° nicht ganz ohne Zersetzung. Mit Essigsäureanhydrid erhitzt liefert es einen *Essigsäureäther* $C_{10}H_{15}O-C_2H_3O$ vom Siedepunkt 234 bis 236°. Durch Oxydation mit verdünnter Salpetersäure wurde *Paratoluylsäure* und *Terephtalsäure* erhalten. Die von Demarçay als wesentlicher Bestandtheil des Römisch-Camillenöls beobachtete Valeriansäure konnte Köbig nicht auffinden; Er hält es für möglich, dafs die Zusammensetzung des Oels je nach den Lebensbedingungen der Pflanze variirt. — A. Pagenstecher untersuchte die Additionsproducte der Angelica- und Tiglinsäure. *Tiglinsäure* löst sich in bei 0° gesättigter Bromwasserstoffsäure ziemlich leicht. Nach einigen Tagen scheiden sich Krystalle von *Bromhydrotiglinsäure* $C_5H_9BrO_2$ aus. Es wurden 85 Proc. der theoretischen Menge erhalten. Die grofsen wasserhellen, meist tafelförmigen Krystalle gehören nach Bücking und Schimper dem monoklinen System an. a : b : c = 1,6864 : 1 : 1,7744. β = 80°41′. Beobachtete Flächen : a = ∞P∞(100), c = 0P (001), r = ½P∞(102), m = ∞P(110), o = —P(111), s = +P (1̄11). Winkel a : c = 80°41′, a : m = 59°, r : c = 25°34′. Vollkommen spaltbar nach a. Die Säure ist in kaltem Wasser unlöslich, von heifsem wird sie zersetzt. In Schwefelkohlenstoff ist sie leicht löslich. Sie schmilzt bei 66 bis 66,5°. *Angelica-*

(1) Zeitschr. f. Chem. N. F. 3, 502.

säure verbindet sich langsamer mit Bromwasserstoff. Dabei entsteht *dieselbe* Bromhydrotiglinsäure, jedoch in geringerer Menge (60 bis 70 Proc.); über die Nebenproducte konnte nichts bestimmtes ermittelt werden. Eine Lösung von kohlens. Natron zersetzt die Bromhydrotiglinsäure schon in der Kälte, hauptsächlich unter Abspaltung von *Pseudobutylen* (1):



$$C_4H_8Br\text{-}COONa = C_4H_8 + CO_2 + NaBr,$$

während ein kleiner Theil in Tiglinsäure zurückgeführt wird:

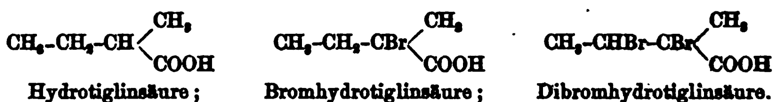


$$C_4H_8Br\text{-}COONa = C_4H_7COOH + NaBr.$$

Siedendes Wasser bewirkt dieselbe Zersetzung, jedoch vorwiegend im Sinne der letzteren Gleichung. Durch Behandlung mit Natriumamalgam unter Vermeidung jeder Erwärmung und beständigem Neutralisiren der Flüssigkeit wird die Bromhydrotiglinsäure in *Hydrotiglinsäure* $C_5H_{10}O_2$ umgewandelt. Dieselbe ist ein dünnflüssiges farbloses Liquidum, der gewöhnlichen Valeriansäure ähnlich, aber schwächer riechend und bei — 19° noch flüssig. In Wasser ist sie sehr wenig löslich. Siedepunkt 177°; spec. Gewicht bei 21° 0,941. *Calciumsalz* $(C_5H_9O_2)_2Ca + 5H_2O$. Lange, glänzende, an der Luft verwitternde Nadeln. In heifsem Wasser leichter als in kaltem löslich. *Silbersalz* $C_5H_9O_2Ag$. Krystallisirt aus siedendem Wasser in federförmigen Krystallen. Der *Aethyläther* $C_7H_{14}O_2$ siedet bei 133,5° und riecht sehr angenehm obstartig. Die Säure ist vielleicht identisch mit der Aethylmethylessigsäure von Saur (2) und der von Schmidt und Berendes (3) aus Tiglinsäure durch Jodwasserstoff erhaltenen Säure. Neben Hydrotiglinsäure bildet sich eine sehr kleine Menge einer festen, zwischen 180 und 198° schmelzenden Säure von der Formel $C_{10}H_{18}O_4$. — Tiglinsäure und Brom verbinden sich, beide in Schwefelkohlenstoff gelöst, nur langsam mit einander. Die entstehende *Dibromhydrotiglinsäure* bildet nach dem Umkrystallisiren aus Schwefelkohlenstoff grofse Krystalle, welche nach Bücking und Schimper triklin sind und

(1) Lieben, JB. f. 1868, 441. — (2) In der JB. f. 1877, 692 angeführten Abhandlung. — (3) JB. f. 1877, 716; vgl. den folgenden Artikel.

Zwillinge vom Aussehen einfach monokliner Combination eines Prisma a, c mit einem Klinodoma m, *m*. Nimmt man c zu 0P(001), a zu $\infty\grave{P}\infty$(100) und m zu ∞P'(110), so ist Zwillingsebene und zugleich Verwachsungsfläche des Hemidoma —P∞(101). Winkel a : c = 78°44', a : m = 54°49', c : m = 98°34', c : — P∞ 140°3', a : —P∞ = 141°14', m : —P∞ = 107°22,5'. Eine Platte nach (101) zeigte eine Auslöschungsschiefe von 16 bis 17° gegen die Kante (100)(101). In kaltem Wasser ist die Säure unlöslich, von heifsem wird sie zersetzt. In Schwefelkohlenstoff löst sie sich leicht. Schmelzpunkt 86 bis 86,5°. Angelicasäure verbindet sich langsamer und unvollständiger mit Brom zu demselben Product. Die Nebenproducte blieben fraglich. Die Dibromhydrotiglinsäure zersetzt sich beim Kochen mit Wasser, viel glatter und schon bei gewöhnlicher Temperatur mit Sodalösung in *Monobrombutylen* C_4H_7Br vom Siedepunkt 86 bis 88°, Bromwasserstoff und Kohlensäure (1). Daneben wird Tiglinsäure rückgebildet. Natriumamalgam führt die Dibromhydrotiglinsäure in Tiglinsäure über. Einmal wurde daneben auch Hydrotiglinsäure erhalten. — Fittig findet durch vorstehende Untersuchung die Formel $CH_3\text{-}CH\text{=}C\langle{}^{CH_3}_{COOH}$ der Tiglinsäure = Methylcrotonsäure bestätigt und adoptirt demgemäfs für die Additionsproducte die Formeln :



Die Formel der Angelicasäure bleibt zweifelhaft.

E. Schmidt (2) versuchte, da es Ihm nicht gelang, von der Isobutylameisensäure resp. Oxyisobutylameisensäure zur *Angelicasäure* oder einer ihrer Isomeren zu gelangen, umgekehrt die Angelicasäure in die zugehörige Valeriansäure überzuführen. Diefs ist bereits von Ascher (3) geschehen, jedoch ohne nähere

(1) Vgl. Jaffé, JB. f. 1865, 820. — (2) Ber. 1879, 252. — (3) JB. f. 1869, 529.

Charakterisirung der entstandenen Valeriansäure. Beim Erhitzen mit Jodwasserstoffsäure auf 160° gab die Angelicasäure keine so glatte Reaction wie die Methylcrotonsäure (1). Schmidt versuchte daher die Reduction des Angelicasäuredibromids durch Natriumamalgam oder Zink und verdünnte Schwefelsäure, erhielt jedoch hierbei (und ebenso aus dem Methylcrotonsäuredibromid) in Uebereinstimmung mit Pagenstecher (2) nur Methylcrotonsäure. Mit *Jodwasserstoffsäure* verbinden sich Angelicasäure und Methylcrotonsäure entgegen ihrem Verhalten gegen Bromwasserstoff (2) zu *verschiedenen* Producten. Die *Hydrojodmethylcrotonsäure* $C_5H_9JO_2$ schied sich aus der Lösung von Methylcrotonsäure in 10 Thl. bei 0° gesättigter Jodwasserstoffsäure in feinen glänzenden Blättchen vom Schmelzpunkt 86,5° ab, die *Hydrojodangelicasäure* aus analog hergestellten Lösungen in compacten prismatischen Krystallen vom Schmelzpunkt 46° (3). Beide Hydrojodverbindungen lieferten bei der Reduction mit Zink und verdünnter Schwefelsäure (wiewohl nicht quantitativ) ein und dieselbe, mit der *Methyläthylessigsäure* in allen Eigenschaften, bis auf das Kalksalz, übereinstimmende Säure. Schmidt fand den Siedepunkt zu 173 bis 175° (uncorrigirt), das spec. Gewicht bei 17° 0,9400. — Angelicasäure verwandelt sich schon bei langjähriger Aufbewahrung in Methylcrotonsäure.

A. Semljanitzin und A. Saytzeff (4) liefsen Phosphortrichlorid auf den Aether der von A. und M. Saytzeff (5) durch Oxydation des Allyldimethylcarbinols erhaltenen *β-Oxyvaleriansäure* $\frac{CH_3}{CH_3}>C(OH)-CH_2-COOH$ einwirken und erhielten

(1) Schmidt und Berendes, JB. f. 1878, 716. — (2) Vgl. den vorigen Artikel. — (3) Die Schmelzpunkte beziehen sich auf die aus Aether oder Wasser von 30° umkrystallisirten Verbindungen; die Hydrojodangelicasäure enthält stets eine erst gegen 76° schmelzende Beimischung. Mit verdünnterer Jodwasserstoffsäure liefert auch Angelicasäure neben Hydrojodangelicasäure beträchtliche Mengen von Hydrojodmethylcrotonsäure. — (4) Ann. Chem. 197, 72; Ber. 1879, 689 (Corresp.); Bull. soc. chim. [2] 31, 199 (Corresp.). (5) Ann. Chem. 185, 163; vgl. JB. f. 1876, 351.

hierbei den Aether der *β-Dimethylacrylsäure* $\frac{CH_3}{CH_3}$>C=CH-COOH. Dieselbe krystallisirt aus Wasser in langen glänzenden, bei 68,5 bis 69° schmelzenden Nadeln. Das *Baryumsalz* $(C_5H_7O_2)_2Ba + 2H_2O$ bildet durchsichtige krystallinische Rinden, welche aus dicht verwachsenen prismatischen Krystallen bestehen. Es ist in Wasser leicht löslich. Die Säure ist wahrscheinlich identisch mit der von Neubauer und später von Miller (1) aus Isovaleriansäure durch Kaliumpermanganat erhaltenen.

E. Duvillier (2) hat *Dimethylacrylsäure* $\frac{CH_3}{CH_3}$>C=CH-COOH (von Ihm *Isoangelicasäure* genannt) erhalten durch Einwirkung von Natriumäthylat auf eine alkoholische Lösung von Bromisovaleriansäureäther und Verseifung. Daneben entsteht Aethylisooxyvaleriansäure. Duvillier nimmt das Brom in der α-Stellung an und giebt demgemäfs den beiden zuletzt genannten Säuren die Formeln $\frac{CH_3}{CH_3}$>CH_2-CHBr-COOH und $\frac{CH_3}{CH_3}$>CH-CH(C_2H_5)-COOH. W. v. Miller (3) weist auf die Unwahrscheinlichkeit dieser Annahme hin.

W. v. Miller (4) hat Seine (5) Untersuchung über *Oxyvaleriansäure* und *Dimethylacrylsäure* ausführlich mitgetheilt. Er bestätigt die Identität der aus Isobutylameisensäure durch Oxydation erhaltenen Säure mit der *β-Oxyvaleriansäure* von A. und M. Saytzeff (6); die Identität wurde besonders mit Hülfe des *Kupfersalzes* nachgewiesen. Dieses erhielt Er aus *Seiner* Säure beim Verdunsten der wässerigen Lösung in grofsen rhombischen Krystallen $(C_5H_9O_3)_2Cu + 2H_2O$, beim Eindampfen auf dem Wasserbade dagegen in den von Saytzeff beschriebenen wasserfreien hexagonalen Krystallen. Die rhombischen Krystalle besitzen nach Haushofer's Bestimmung das Axenverhältnifs a : b : c = 0,6027 : 1 : 2,4603. Combination : p = P,

(1) Siehe weiter unten. — (2) Compt. rend. **88**, 913, 1208; Ber. 1879, 1709 (Corresp.). — (3) In der im folgenden Artikel besprochenen Abhandlung. — (4) Ann. Chem. **200**, 261; Ber. 1879, 1542 und 1544. — (5) JB. f. 1878, 716. — (6) Vgl. diesen JB. S. 643.

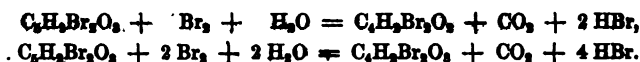
n = $^{2}/_{3}$P, b = 0P, d = 4P̆∞. Winkel p : p = 66°6′, p : b = 101°51′. Meist sehr dünn tafelförmig nach b. — Die *Dimethylacrylsäure* krystallisirt nach Haushofer im monoklinen System. a : b : c = 1,5358 : 1 : 0,7063; β = 74°13′. Combination : p = ∞P, s = P∞, a = ∞P∞. Winkel p : p = 68°10′, s : s = 119°0′, s : p = 123°30′. Die *Methylcrotonsäure*, welche v. Miller zum Vergleich sowohl aus der *Methäthoxalsäure* von Frankland und Duppa (1) durch Behandlung ihres Aethers mit Phosphorchlorid, als auch aus der *β-Hydroxyäthylmethylessigsäure* von Rohrbeck (2) durch Destillation mit Schwefelsäure darstellte, krystallisirt nach Haushofer triklin. Combination a = ∞P̄∞, b = ∞P̆∞, c = 0P, p = ∞,′P, d = ,P̄∞. Winkel (um 5 bis 10′ schwankend) a : b = 93°35′, a : c = 137°51′, b : c = 98°45′, a : d = 113°7′, a : p = 132°48′. Einige Krystalle sind tafelförmig nach a, andere nach b. Sehr vollkommen spaltbar nach c. Die Auslöschungsrichtung im parallelen polarisirten Lichte bildet auf a mit der Kante a/b den Winkel 21,5°, auf b den Winkel 38°. Den Schmelzpunkt der Methylcrotonsäure fand v. Miller bei 65°. Ihr *Barytsalz* enthält 4 Mol. Krystallwasser. — Derselbe oxydirte ferner die *Aethylmethylessigsäure* von Saur (3) mit Kaliumpermanganat und erhielt dabei die *α-Hydroxyäthylmethylessigsäure* (Aethmethoxalsäure) von Frankland und Duppa $\frac{CH_3\text{-}CH_2}{CH_3}>C(OH)\text{-}COOH$. Dieselbe liefert bei der Destillation mit verdünnter Schwefelsäure *keine* Methylcrotonsäure, erst bei 208stündigem Erhitzen im zugeschmolzenen Rohre auf 115 bis 130° liefs sich letztere nachweisen.

B. Tollens (4) erhielt bei der Oxydation von *Lävulinsäure*

(1) Die Ausbeute an dieser Säure ist schlecht. Sie schmilzt im reinen Zustande bei 68° (nicht 63°). — (2) JB. f. 1877, 692; das *Natronsalz* derselben bildet schöne farblose Nadeln, die bei 210° schmelzen. Das *Barytsalz* $(C_5H_9O_3)_2Ba + H_2O$ ist äufserst leicht in Wasser löslich und hinterbleibt beim Verdunsten in sternförmig gruppirten Nadeln. — (3) JB. f. 1875, 516; f. 1877, 692. — (4) Ber. 1879, 334.

mit chroms. Kali und Schwefelsäure nur Kohlensäure und Essigsäure, mit Salpetersäure : Bernsteinsäure, Essigsäure, Oxalsäure, Ameisensäure (?), Kohlensäure, Cyanwasserstoffsäure. Dieses Verhalten ist mit der Formel CH_3-CO-CH_2-CH_2-COOH in Einklang. Bei der Behandlung der Lävulinsäure mit Jodwasserstoff scheint nach Versuchen von E. Kehrer normale Valeriansäure zu entstehen.

Uebergiefst man nach P. Tönnies (1) *Dibrompyrochleimsäure* (2) mit Bromwasser, so löst sie sich langsam unter Kohlensäureentwicklung auf. Aus der Lösung extrahirt Aether einen farblosen Syrup, der nach längerem Stehen im Exsiccator krystallisirt. Die Substanz ist $C_4H_2Br_2O_2$, d. h. ein *Aldehyd der Mucobromsäure;* sie schmilzt bei 88° und löst sich leicht in Wasser, Aether und Chloroform. Aus Aether krystallisirt sie in sternförmig gruppirten Nadeln. Bei gelindem Erwärmen mit Chromsäurelösung geht sie in *Mucobromsäure* $C_4H_2Br_2O_3$ über; letztere entsteht auch direct aus Dibrompyroschleimsäure, wenn man Bromwasser in deren siedende wässerige Lösung giefst, bis die Farbe des Broms nicht mehr verschwindet. Beide Zersetzungen der Dibrompyroschleimsäure werden durch folgende Formeln veranschaulicht :



$$C_5H_2Br_2O_3 + Br_2 + H_2O = C_4H_2Br_2O_2 + CO_2 + 2\,HBr,$$
$$C_5H_2Br_2O_3 + 2\,Br_2 + 2\,H_2O = C_4H_2Br_2O_3 + CO_2 + 4\,HBr.$$

H. Ost (3) theilte eine ausführliche Untersuchung der *Pyromeconsäure* mit. Die durch Destillation aus Meconsäure gewonnene Säure enthält noch etwas Comensäure (von Stenhouse für eine besondere Säure — Paracomensäure — gehalten), von welcher man sie durch nochmalige Destillation befreit. Die reine Säure schmilzt bei 117° und siedet bei 225° (uncorrigirt). Sie verflüchtigt sich schon bei gewöhnlicher Temperatur, ist dagegen mit Wasserdämpfen nur wenig flüchtig. Sie ist in Wasser schon in der Kälte leicht löslich, ebenso in Alkohol; aus den heifsen Lösungen krystallisirt sie in grofsen

(1) Ber. 1879, 1202. — (2) JB. f. 1878, 719. — (3) J. pr. Chem. [2] 19, 34 und 177.

glänzenden Prismen, besonders schön aus Alkohol. In Aether ist sie ziemlich schwer, in Chloroform ziemlich leicht löslich. Die wässerige Lösung röthet Lackmus nur schwach, mit Eisenchlorid giebt sie intensiv blutrothe Färbung. Die Pyromeconsäure bildet zwei Reihen von Salzen, 1) *neutrale* $C_5H_3O_2 . OM$ und 2) *saure* $C_5H_3O_2 . OM + C_5H_3O_2 . OH$, welche letzteren Ost als Salze der *Dipyromeconsäure* bezeichnet. Beide reagiren alkalisch und sind sehr unbeständig gegen Licht, Wärme und Ueberschufs an Base, welche rasche Zerstörung unter Ameisensäurebildung bewirkt; stärker erhitzt verpuffen sie schwach. *Kaliumsalz* $C_5H_3O_2 . OK$ (1) scheidet sich aus einer Mischung von höchst concentrirten heifsen wässerigen Lösungen von Pyromeconsäure (1 Mol.) und Kali (4 Mol.) beim Abkühlen in langen Nadeln aus. Aus verdünnteren Lösungen scheidet sich nichts aus; nach längerem Stehen enthalten sie grofse Mengen Ameisensäure. *Saures Natriumsalz* $C_5H_3O_2 . ONa + C_5H_3O_2 . OH$ fällt als krystallinischer Niederschlag beim Vermischen alkoholischer Lösungen von Pyromeconsäure und Natronhydrat. In analoger Weise wird ein *Ammonsalz* erhalten, welches über Schwefelsäure wieder alles Ammoniak verliert. Bezüglich der *Salze der alkalischen Erden* bestätigt Ost die Angaben Ihlée's, fügt jedoch hinzu, dafs aus der mit *viel* Ammoniak versetzten Lösung der Säure durch Chlorbaryum und Chlorcalcium die *neutralen* Salze gefällt werden (2). Das so erhaltene *neutrale Barytsalz* $(C_5H_3O_2)_2O_2Ba + 3H_2O$, seideglänzende Büschel, ist in Wasser ziemlich löslich und läfst sich beim schnellen Operiren aus heifsem Wasser umkrystallisiren. Dasselbe gilt von dem *neutralen Kalksalz* $(C_5H_3O_2)O_2Ca + H_2O$, das voluminöse Nadeln bildet. Die sauren Salze verlieren sehr leicht, sowohl beim Erwärmen auf 100 bis 150°, als beim Schütteln ihrer Lösung mit Aether, ein Mol. freie Säure, wodurch deren obige Formel gerechtfertigt wird. *Acetylpyromeconsäure* $C_5H_3O_2 . OC_2H_3O$ entsteht

(1) Identisch mit dem Salze von Ihlée (JB. f. 1877, 717). — (2) Vgl. Brown, JB. f. 1852, 469.

beim Erhitzen von Pyromeconsäure mit Acetylchlorid und bildet farblose Prismen, welche bei 91° schmelzen, sich leicht in Wasser, Alkohol und Chloroform lösen und mit Eisenchlorid keine Färbung geben. Die Pyromeconsäure verbindet sich auch mit Säuren. *Salzsäure-Pyromeconsäure* $C_5H_3O_2 . OH + HCl$ scheidet sich in kleinen Nadeln aus vermischten ätherischen Lösungen von Pyromeconsäure nnd Phosphorchlorid sowie beim Einleiten von Salzsäure in ätherische Pyromeconsäurelösung aus. Sie verliert an der Luft alle Salzsäure und wird durch Wasser und Alkohol sofort zersetzt. Bei Zusatz von Schwefelsäure zu einer ätherischen Pyromeconsäurelösung scheiden sich je nach der Menge der Schwefelsäure Nadeln von der Formel $C_5H_3O_2 . OH + H_2SO_4$ oder Prismen $2(C_5H_3O_2 . OH) + H_2SO_4$ aus; beide lassen sich ohne Zersetzung schmelzen. — Durch Salpetersäure, concentrirte wie weniger concentrirte, wird Pyromeconsäure unter stürmischer Reaction zersetzt; durch Zufügen von stärkster Salpetersäure ($1^1/_2$ Thl.) zu einer kühl gehaltenen Lösung von Pyromeconsäure (2 Thl.) in Eisessig (6 Thl.) läßt sich dagegen eine *Nitropyrocomensäure* $C_5H_2(NO_2)O_2 . OH$ erhalten. Dieselbe entsteht auch durch anhaltendes Einleiten von salpetriger Säure in in Aether gelöste Pyromeconsäure. Sie krystallisirt in kleinen hellgelben Prismen, welche Wasser intensiv gelb färben. In kaltem Wasser und Alkohol ist sie wenig löslich, durch die kochenden Lösungsmittel wird sie alsbald zersetzt. Besonders gut krystallisirt sie aus Aceton, auch aus heißem Eisessig. Die wässerige Lösung färbt sich mit Eisenchlorid blutroth. Die Nitropyromeconsäure ist eine stärkere Säure als die Pyromeconsäure; sie scheint nur neutrale Salze zu bilden. Das *Natronsalz* $C_5H_2(NO_2)O_2 . ONa$ bildet goldgelbe, ziemlich schwer lösliche Blättchen, die beim Erhitzen heftig explodiren. Durch überschüssiges kaltes kohlens. Natron oder Aetznatron wird das Salz rasch zerstört. Aehnlich verhält sich das *Kalisalz*. Das *Baryt-* und *Kalksalz* sind krystallinische schwer lösliche Niederschläge. Das *Silbersalz* $C_5H_2(NO_2)O_2 . OAg$ ist sehr charakteristisch; es entsteht schon aus der freien Säure und Silbernitrat und bildet orangegelbe Krystallwärzchen. Beim Erwärmen mit Wasser scheidet es Silber ab.

Mit Aethyljodid konnte daraus kein Aether erhalten werden. — *Salze. Amidopyrocomensäure* $C_5H_2(NH_2)O_2 . OH + HCl + H_2O$ entsteht aus der Nitrosäure durch Zinn und Salzsäure und bildet große farblose, sehr leicht lösliche rhombische Säulen. Ammoniak scheidet daraus die *Amidopyromeconsäure* $C_5H_2(NH_2)O_2 . OH$ ab, welche aus heißem Wasser in zolllangen Nadeln krystallisirt. Die wässerige Lösung reagirt neutral; sie wird bei gesteigertem Zusatz von Eisenchlorid erst prächtig indigblau, dann grün, endlich blutroth. Silbernitrat giebt darin einen Niederschlag von Silber. Fixe Alkalien wirken rasch zerstörend. Das Platindoppelsalz ist leicht löslich. — *Nitrosodipyromeconsäure* $C_5H_2(NO)O_2 . OH + C_5H_3O_2 . OH$ bildet sich beim Einleiten von salpetriger Säure in eine ätherische Pyromeconsäurelösung als ein schön citrongelber, krystallinischer Niederschlag. Da sie durch überschüssige salpetrige Säure in Nitropyromeconsäure übergeht, so resultirt gewöhnlich ein Gemenge beider. Sie ist sehr unbeständig, färbt sich am Lichte dunkler und beginnt nach Blausäure zu riechen. Sie läfst sich aus keinem Lösungsmittel umkrystallisiren. Beim Eindampfen ihrer wässerigen Lösung geht sie unter Entweichen vou salpetriger Säure, Blausäure, Kohlensäure u. s. w. in eine um 2 At. H reichere Verbindung $C_5H_4NO_3 . OH + C_5H_3O_2 . OH$ über. Reiner erhält man die letztere, indem man die Nitrosoverbindung mit Wasser anrührt und unter Abkühlung schweflige Säure einleitet. Etwa beigemischte Nitrosäure bleibt hierbei ungelöst, während die Nitrososäure in Lösung geht. Aus dieser Lösung krystallisirt nach einigen Tagen die Hydroverbindung in spitzwinkeligen monoklinen Tafeln. Durch Behandlung derselben mit Chloroform, welches die Pyromeconsäure löst, erhält man die reine Säure $C_5H_4NO_3 . OH$, welche Ost *Oxypyromeconsäure* nennt. Dieselbe Spaltung erleidet die Doppelverbindung auch bei 120°, wobei die Pyromeconsäure sich verflüchtigt. Die neue Säure krystallisirt aus Wasser gewöhnlich in weifsen Nadeln mit 1 Mol. Wasser, häufig auch wasserfrei in kurzen Prismen, selten in Nadeln mit 2 Mol. Wasser. Sie ist in heifsem Wasser leicht, auch in kaltem und in Alkohol nicht

sehr schwer löslich, unlöslich in Aether und Chloroform. Die Oxypyromecazonsäure ist eine einbasische Säure, bildet aber neben den neutralen noch saure Salze. Durch überschüssige Basen wird sie rasch zerstört, bei Luftzutritt unter Erzeugung schön blauer unbeständiger Niederschläge. Gegen Säuren ist sie beständiger. Eisenchlorid giebt mit der freien Säure eine höchst intensive, schmutzig violette Färbung, Silberlösung eine momentane Ausscheidung von Silber. Die Säure ist keine Nitrosoverbindung mehr. Mit Pyromeconsäure vereinigt sie sich zu der oben beschriebenen Doppelverbindung. *Saures Natronsalz* $C_5H_4NO_3 . ONa + C_5H_4NO_3 . OH$. Aus den berechneten Mengen von Säure und kohlens. Natron wird nicht das neutrale, sondern das saure Natronsalz in feinen, schwer löslichen Nädelchen erhalten. Das auf gleiche Weise entstehende *saure Kalisalz* krystallisirt in grofsen wasserfreien Prismen. Das *neutrale Kalksalz* $(C_5H_4NO_3)_2O_2Ca$ fällt aus der Lösung des sauren oder neutralen Natronsalzes durch Chlorcalcium als amorpher, beim Erhitzen krystallinisch werdender Niederschlag. Bei Luftabschlufs gegen Ammoniak ziemlich beständig, färbt er sich bei Luftzutritt damit allmählich blau. Das *Barytsalz* ist unbeständiger; versetzt man die in viel lufthaltigem Wasser gelöste Säure mit Chlorbaryum und Ammoniak, so entsteht ein prachtvoll kornblumenblauer Niederschlag. Besonders schön krystallisirt das *saure Thalliumsalz* in schwer löslichen wasserfreien farblosen Nadeln. Die Oxypyromecazonsäure verbindet sich sehr leicht mit Säuren. *Salzsäure-Oxypyromecazonsäure* krystallisirt aus einer Lösung der Säure in concentrirter Salzsäure in harten Krusten. Sie verliert über Aetzkalk keine Salzsäure, wird aber durch Wasser sogleich zerlegt. Ebenso verhält sich eine *Jodwasserstoffverbindung*. Behandelt man die Oxypyromecazonsäure längere Zeit (8 Tage) in der Wärme mit Zinn und Salzsäure, so geht sie in die mit der Amidopyromeconsäure isomere *Pyromecazonsäure* $C_5H_4NO_2 . OH$ über. Diese bildet nach mehrmaligem Umkrystallisiren aus heifsem Wasser glimmerartige rechtwinkelige Blättchen, welche sich in kaltem Wasser und Alkohol sehr wenig, in Aether nicht lösen. Mit Silberlösung

giebt sie sofort Silberausscheidung, mit Eisenchlorid eine intensiv indigblaue Färbung. Erhitzt sublimirt sie zum Theil unverändert. In ihrem chemischen Verhalten gleicht sie der Oxypyromecasonsäure, doch werden ihre Salze an der Luft noch leichter oxydirt, wobei dieselben blauen und violetten Körper entstehen. *Salzsäure-Pyromecasonsäure* $C_6H_4NO_2.OH + HCl + H_2O$ krystallisirt aus heißer Salzsäure in kleinen farblosen Nadeln, welche durch Wasser zersetzt werden.

E. Bourgoin (1) hat gefunden, daß bei der Einwirkung von Silberoxyd auf eine kalte verdünnte Lösung von *Citraconsäuredibromid* nur die Hälfte des Broms als Bromsilber abgeschieden wird. Das Filtrat hinterläßt (von einem kleinen Silbergehalt durch einige Tropfen Salzsäure befreit) beim Verdunsten *Bromcitraconsäure* $C_5H_5BrO_4$ als farblosen, wenig beständigen, in Alkohol und Aether löslichen Syrup:



$$C_5H_6Br_2O_4 = HBr + C_5H_5BrO_4.$$

Beim Erwärmen zerfällt sie in Kohlensäure und Bromcrotonsäure. Sie ist zweibasisch; ihre Alkali- und Erdalkalisalze zersetzen sich leicht unter Bildung von Brommetall. Das *Silbersalz* $C_5H_3BrAg_2O_4$ ist ein weißer Niederschlag, welcher schnell gelb wird und dann Bromsilber enthält. Eine Lösung des sauren Kaliumsalzes, durch halbe Sättigung der verdünnten Säurelösung erhalten, scheidet beim Verdunsten Bromkalium ab; das Filtrat enthält eine zweibasische Säure $C_5H_4O_4$, welche einen unkrystallisirbaren, in Wasser, Alkohol und Aether löslichen Syrup darstellt. Das *Silbersalz* $C_5H_2Ag_2O_4$ ist ein weißer Niederschlag.

Ueber die *Desoxalsäure* liegen zwei Untersuchungen vor. H. Brunner (2) hält an Seiner (3) früher aufgestellten Formel $C_6H_8O_9$ fest, welche Er durch Darstellung des *Silbersalzes* $C_6H_5Ag_3O_9$ bestätigt findet. Durch Erwärmen des krystallisirenden Desoxalsäureäthers mit Acetylchlorid erhielt Er

(1) Compt. rend. 88, 343; 89, 418; Bull. soc. chim. [2] 31, 251; 32, 388. — (2) Ber. 1879, 542. — (3) JB. f. 1870, 677.

ein Diacetylderivat $C_6H_3(C_2H_3O)_2(C_2H_5)_3O_8$. Das durch Einwirkung von Ammoniak auf Desoxalsäureäther entstehende rothe amorphe Product wurde der Formel $C_6H_{12}N_4O_5 + H_2O$ entsprechend zusammengesetzt gefunden. Aus dem syrupförmigen Desoxalsäureäther (β- nach Brunner) hatten sich bei jahrelangem Stehen einige Krystalle von *Tartronsäure* abgeschieden. Die früher bestrittene Bildung von Traubensäure aus der Löwig'schen Desoxalsäure $C_5H_6O_8$ scheint Brunner nunmehr zuzugeben.

J. Klein (1) verwirft die von Brunner aufgestellten Formeln durchaus und findet die Angaben von Löwig überall bestätigt. Der krystallisirende Desoxalsäureäther entspricht der Formel $C_{11}H_{18}O_8 = C_5H_3(C_2H_5)_3O_8$. Er schmilzt bei 85° und krystallisirt nach Schumacher's Messungen triklin. a : b : c = 0,4217 : 1 : 0,7570. Axenwinkel $\alpha = 84^{\circ}27'$, $\beta = 90^{\circ}32'$, $\gamma = 90^{\circ},6'$. Das *Baryumsalz*, welches aus dem Aether durch Barytwasser gewonnen wird, ist $(C_5H_3O_8)_2Ba_3 + 2H_2O$, das auf analoge Art dargestellte *Calciumsalz* $(C_5H_3O_8)_2Ca_3$; beide Salze sind mit den von Löwig aus dem Kaliumsalze durch Fällung erhaltenen identisch. Durch vorsichtige Zersetzung des Baryumsalzes mit Schwefelsäure, Eindampfen bei einer 45° nicht übersteigenden Temperatur und Stehen über Schwefelsäure erhielt Klein die Desoxalsäure als eine krystallinische Masse von der Formel $C_5H_6O_8 + H_2O$; sie konnte nicht ohne Zersetzung entwässert werden, schon bei 60° tritt Bräunung ein. Durch Erwärmen des Desoxalsäureäthers mit Acetylchlorid erhielt Klein den *Monacetyläther* $C_5H_2(C_2H_3O)(C_2H_5)_3O_8$ als dickflüssiges Oel von intensiv bitterem Geschmack, mit Essigsäureanhydrid einen *Diacetyläther* $C_5H(C_2H_3O)_2(C_2H_5)_3O_8$ von gleichen Eigenschaften. Mit Benzoylchlorid entsteht je nach den Reactionsbedingungen ein *Monobenzoylderivat* $C_5H_2(C_7H_5O)(C_2H_5)_3O_8$ oder ein *Dibenzoylderivat* $C_5H(C_7H_5O)_2(C_2H_5)_3O_8$; in ihren Eigenschaften gleichen sie den Acetylverbindungen. Die Des-

(1) J. pr. Chem. [2] 20, 146.

oxalsäure enthält demnach zwei Hydroxylgruppen, kann daher nur eine der Formeln


$$\begin{matrix}CO_2H\\CO_2H\end{matrix}\!\!>C(OH)\text{-}CH(OH)\text{-}CO_2H\,; \qquad \begin{matrix}CO_2H\\CO_2H\end{matrix}\!\!>CH\text{-}C(OH)_2\text{-}CO_2H$$

besitzen. Die aus dem festen Aether resultirende Säure kann nur die erstere Formel haben, weil sie beim Erwärmen, wie Klein durch quantitative Versuche bestätigte, glatt in Kohlensäure und *Traubensäure* zerfällt. Die so erhaltene Traubensäure stimmt mit der natürlichen in allen Punkten bis auf die Krystallform überein. Diese ist nach Messungen von Schumacher triklin. a : b : c = 0,8389 : 1 : 0,7940. Axenwinkel $\alpha = 96^0 51'$, $\beta = 108^0 35'$, $\gamma = 50^0 5'$. — Durch Reduction der Desoxalsäure mit Jodwasserstoffsäure erhielt Klein je nach den Umständen Traubensäure oder Bernsteinsäure : die Reduction findet somit nur unter gleichzeitiger Abspaltung von Kohlensäure statt.

Durch Oxydation des *Picolins* (1) mittelst übermangans. Kaliums erhielt H. Weidel (2) im Gegensatz zu Dewar (3) eine Säure der Formel $C_6H_5NO_2$, die Er *Picolinsäure* nennt, neben zwei Isomeren derselben. Zu ihrer Darstellung dienten die zwischen 132 und 140° siedenden Antheile von der Destillation des *animalischen Theers* (4), welche die Zusammensetzung, Dampfdichte und Eigenschaften des Picolins zeigten. Dieselben wurden zu je 50 g in eine zum Sieden erhitzte Lösung von 180 g übermangans. Kalium in $4^1/_2$ l Wasser eingetragen, eventuell unter Kühlung und erst späterem erneuertem Kochen. Man filtrirt sodann vom Mangansuperoxyd ab, destillirt zur Wiedergewinnung des unzersetzten Picolins das Filtrat znr Hälfte ab, kocht den Filterrückstand wiederholt mit Wasser aus und verdampft die Waschwasser mit dem Destillationsrückstande auf dem Wasserbade unter Einleiten von Kohlensäure, um eine Zersetzung der neuen Säuren zu verhindern. Die bei Anwendung

(1) JB. f. 1870, 808. — (2) Wien. Acad. Ber. (2. Abth.) 79, 837; Ber. 1879, 1989. — (3) JB. f. 1871, 754. — (4) Dieser JB. S. 408.

von 200g Picolin auf 2 Liter eingeengte Lösung wird nun mit Schwefelsäure neutralisirt, wiederum verdampft, vom Kaliumsulfat unter Auswaschen mit Alkohol getrennt, bis zum Syrup abgedunstet, der beim Erkalten erstarrt, das Krystallmagma sodann mit siedendem Alkohol extrahirt und das in Lösung gegangene Kalisalz nach dem Abdestilliren des Alkohols und Wiederauflösen in Wasser in das Kupfersalz verwandelt. Dieses geschieht mittelst einer nicht zu verdünnten Lösung von Kupferacetat; es fallen nach Hinzufügung derselben sogleich metallglänzende violettgefärbte Blättchen und Nadeln der Formel $(C_6H_4NO_2)_2Cu$ aus, während das Filtrat nach dem Eindampfen, Filtriren, schwachem Ansäuren mit Essigsäure, Versetzen mit etwas Kupferacetat und Kochen ein zweites blaugrünes, undeutlich krystallinisch ausfallendes Kupfersalz giebt. Aus dem hiervon gewonnenen Filtrat läfst sich endlich ein drittes schmieriges dunkelblaugrünes Kupfersalz durch Eindampfen erhalten. Das erste Kupfersalz ist das der *Picolinsäure*; um diese daraus zu gewinnen, krystallisirt man es zunächst aus Wasser zwei- bis dreimal um, zersetzt es mit Schwefelwasserstoff in der Siedehitze, kocht das Magma, um das Schwefelkupfer compacter zu machen, mit Thierkohle, filtrirt und verdampft. Die so abgeschiedene Picolinsäure besteht aus einem Aggregat feiner weifser, anscheinend prismatischer, in Wasser und Alkohol leicht, in Aether, Benzol, Chloroform und Schwefelkohlenstoff nicht löslicher Nadeln, welche bei 134,5 bis 136^0 schmelzen, schon unter 100^0 anfangend sublimiren und einen faden sauren, hinterher etwas bitteren Geschmack besitzen. Das *Kaliumsalz* krystallisirt in kleinen zerfliefslichen Schuppen, das *Ammonsalz* $C_6H_4(NH_4)NO_2$ in grofsen farblosen, stark glänzenden Tafeln. Nach Messungen von Ditscheiner sind dieselben triklin; a : b : c = 0,9556 : 1 : 0,9870; XY = 99^{0}2′, YZ = 90^{0}25′, ZX = 108^{0}57′. Beobachtete Flächen (100), (010), (012), ($0\bar{1}2$), (103). Spaltbarkeit vollkommen parallel (100). Beobachtete Winkel (010) : (100) = 80^{0}33′, (010) : (012) = 62^{0}25′, (012) : (103) = 27^{0}12′, (012) : (100) = 68^{0}54′, (100) : (103) = 54^{0}23′. Das *Calciumsalz* $3(C_6H_4NO_2)_2Ca + 4H_2O$, mittelst Calciumcarbonat bereitet,

bildet feine weifse, schwach seideglänzende, zu Büscheln verwachsene, in Wasser schwer lösliche Nadeln, oder, mittelst Chlorcalcium aus dem Ammonsalz, grofse, anscheinend prismatische Krystalle. Das *Barymsalz* $(C_6H_4NO_2)_2Ba, H_2O$ erscheint in mikroskopischen harten Prismen, das *Magnesiumsalz* $(C_6H_4NO_2)_2Mg, 2H_2O$ in grofsen glänzenden, monoklinen Prismen. a : b : c = 1,73680 : 1 : 0,85900; XZ = 73°52′; beobachtete Flächen (001), (100), (011), (110); beobachtete Winkel (001) : (100) = 106°8′, (110) : (1̄10) = 83°0′, (110) : (001) = 40°30′. Das *Cadmiumsalz* $(C_6H_4NO_2)_2Cd$ stellt ein Aggregat weifser kleiner glänzender Krystalltäfelchen dar von süfsem Geschmack. *Chlorwasserstoffs. Picolinsäure* $C_6H_5NO_2 . HCl$ erhält man durch Hinstellen einer Lösung von Picolinsäure in concentrirter Chlorwasserstoffsäure über Schwefelsäure in durchsichtigen stark glänzenden Prismen. a : b : c = 1 : 0,8993 : 0,5635. Spaltbarkeit vollkommen nach (010). Beobachtete Flächen (010), (101), (110); Winkel (101) : (1̄01) = 58°47′, (101) : (110) = 70°50′. Das *Platindoppelsalz* des Körpers $(C_6H_5NO_2, HCl)_2PtCl_4$ zeigt schön glänzende orangerothe monokline Krystalle; a : b : c = 1,4468 : 1 : 2,0408, ac = 72°43′; Flächen (110), (001), (101), (012), (112); Winkel (001) : (101) = 65°10′, (110) : (1̄10) = 71°48′, (001) : (110) = 100°2′; es hat das spec. Gewicht 2,0672 bei 21,8°, bezogen auf Wasser derselben Temperatur. — Die *Picolinsäure* hat die Constitution C_5H_4N-COOH; sie spaltet sich bei der trockenen Destillation des Calciumsalzes unter Bildung von *Pyridin* und *Dipyridin* (1); durch Erhitzen mit concentrirtem alkoholischem Kali auf 240° erhält man nur Pyridin. Erwärmt man eine Lösung von picolins. Natrium mit Natriumamalgam bis zum Sieden, so lange sich noch Ammoniak entbindet, so bildet sich eine neue Säure der Formel $C_6H_8O_3$, welche aus der Rohmasse auf folgende Weise zu erhalten ist. Aus der vom Quecksilber und überschüssigem Amalgam geschiedenen Lösung fällt man den gröfsten Theil des Natrons mittelst Kohlensäure als Dicarbonat aus, fällt den Rest des letzteren aus dem Filtrat

(1) JB. f. 1869, 703.

durch Alkohol, entfernt diesen von der Lösung, versetzt mit Wasser, neutralisirt genau mit Essigsäure und fällt mit Bleiessig. Das Präcipitat wird durch Schwefelwasserstoff zersetzt, das Filtrat vom Schwefelblei zum Syrup eingedampft, dieser mit Aether ausgekocht, die ätherische Lösung mit Thierkohle entfärbt, abdestillirt und der syrupartige Rückstand unter die Luftpumpe gestellt, woselbst er allmählich erstarrt. Die so gewonnene Säure bildet kleine farblose, concentrisch gruppirte, zerfließliche, bei ungefähr 85⁰ schmelzende Nadeln von angenehm saurem Geschmack, die sehr leicht in Wasser, fast nicht in Alkohol und in siedendem Aether ziemlich leicht löslich sind und die Trommer'sche Kupferlösung reduciren. Das *Calciumsalz* $(C_6H_7O_3)_2Ca$, mittelst Calciumcarbonat bereitet, bildet ein weißes kreidiges amorphes Pulver, das *Baryumsalz* $(C_6H_7O_3)_2Ba$ gleicht diesem sehr, das *Cadmiumsalz* $(C_6H_7O_3)_2Cd$ ebenfalls. — Das oben erwähnte zweite blaugrüne, durch Kochen erhaltene Kupfersalz giebt nach dem Zersetzen mit Schwefelwasserstoff *Nicotinsäure* (1), aus welcher die *chlorwasserstoffs.* Verbindung dargestellt wurde. Diese $C_6H_5NO_2$, HCl krystallisirt zum Unterschiede von der isomeren Picolinsäureverbindung monoklin. a : b = 1,0619 : 1, ac = 80⁰37'. Beobachtete Flächen (001), (100), (010), (110); Spaltbarkeit vollkommen nach (010); Winkel (100) : (001) = 99⁰23', (110) : (001) = 96⁰28', (010) : (110) = 43⁰35'. — Nach diesen Untersuchungen ist es erwiesen, daſs das bei 132 bis 140⁰ siedende *Picolin* des animalischen Theers ein Gemenge zweier Isomeren ist, welche sich indeſs durch Fractionirung nicht von einander trennen lassen. Die Trennung gelingt indeſs durch die Platindoppelsalze und versetzt man zu dem Ende eine nicht allzu verdünnte saure Lösung des salzs. Picolins mit Platinchlorid. Beim Krystallisiren fallen sodann zunächst monokline Blättchen (*α-Picolinsalz*) heraus, während die Mutterlauge prismatische Nadeln (*β-Picolinsalz*) einschlieſst. Das *chlorwasserstoffs. α-Picolinplatinchlorid* kann sowohl krystallwasserhaltig als wasserfrei erhalten werden. Im ersteren Zu-

(1) JB. f. 1872, 750; f. 1877, 879.

stande wird es aus mäſsig concentrirten, etwas angesäuerten Lösungen in groſsen, wenig glänzenden, gelben monoklinen Tafeln [$(C_6H_7N, HCl)_2PtCl_4, H_2O$] abgeschieden. a : b = 1,0548 : 1, ac = 102°6′; beobachtete Flächen (001), (110); Winkel (110) : (1$\bar{1}$0) = 91°46′, (110) : (001) = 81°35′. Das wasserfreie Salz scheidet sich aus der Lösung durch reichliche Zugabe von Salzsäure in glänzenden groſsen morgenrothen monoklinen Prismen ab. a : b : c = 0,9185 : 1 : 0,9279, ac = 116°10′; beobachtete Flächen (110), (001), (241); Winkel (110) : (1$\bar{1}$0) = 82°40′, (110) : (001) = 70°40′, (241) : (001) = 63°30′. *Chlorwasserstoffs. β-Picolinplatinchlorid* krystallisirt wie das Isomere mit 1 Mol. Wasser in prismatischen Nadeln oder Krystallkörnern. a : b : c = 1 : 0,9560 : 0,6226; Flächen (111), (100), (010); Winkel (111) : (1$\bar{1}$1) = 60°0′, (111) : ($\bar{1}$11) = 55°50′. Das *α-Picolin* siedet bei 133,9°, ist optisch inactiv und liefert bei der Oxydation Picolinsäure, während das *β-Picolin* schwach linksdrehend ist, bei 140,1° siedet und in Wasser schwieriger als das Isomere löslich ist. — Das von Baeyer (1) aus Acroleïnammoniak dargestellte Picolin hält Weidel für ein drittes Isomeres *(γ-Picolin)*, namentlich auf Grund der Verschiedenheit der entsprechenden Platindoppelsalze.

Nach E. Erlenmeyer (2) liefert die *Diäthylglycolsäure* bei der trockenen Destillation eine bei 198° siedende, bei —18° noch nicht erstarrende Säure $C_6H_{10}O_2$. Rauchende Bromwasserstoffsäure verwandelt dieselbe sofort in die isomere feste, bei 42° schmelzende *Aethylcrotonsäure*. Dieselbe Umwandlung erleidet sie beim Erhitzen mit verdünnter Schwefelsäure und mit Kalihydrat, so daſs sie beim Schmelzen mit Kalihydrat essigs. und butters. Salz liefert.

R. Fittig (3) hat Seine (4) Untersuchungen über *ungesättigte Säuren* auf die einbasischen Säuren mit sechs Kohlenstoffatomen ausgedehnt.

(1) JB. f. 1869, 706. — (2) Ber. 1879, 1354 (Corresp.). — (3) Ann. Chem. **200**, 21. — (4) Dieser JB. S. 593.

1. A. B. Howe untersuchte die Additionsproducte der Aethylcrotonsäure. Die Säure war durch Destilliren von *Diäthoxalsäureäther,* über dessen Darstellung Angaben gemacht werden, mit Phosphorchlorür und Verseifen des Products gewonnen. Sie schmolz bei 41° und siedete bei 209°. Sie polymerisirt sich beim Erhitzen oder Aufbewahren nicht (Unterschied mit Methylcrotonsäure). Von Natriumamalgam wird sie nicht verändert. Sie verbindet sich mit Bromwasserstoff sehr langsam; ein grofser Ueberschufs bei 0° gesättigter Säure und mehrwöchentliches Stehen ist dazu erforderlich. Die *Bromhydroäthylcrotonsäure* $C_6H_{11}BrO_2$ ist eine farblose, bei 25° (in Berührung mit Wasser noch viel niedriger) schmelzende Krystallmasse. Natriumamalgam führt sie in *Hydroäthylcrotonsäure* $C_6H_{12}O_2$ über. Dieses ist ein farbloses, noch bei —15° flüssiges Oel vom Siedepunkt 194 bis 195°. Das *Calciumsalz* ist in kaltem Wasser leichter löslich als in heifsem; die durch Verdampfen bei gewöhnlicher Temperatur erhaltenen durchsichtigen Krystalle $(C_6H_{11}O_2)_2Ca + H_2O$ verwittern im Exsiccator. Die bei 26,5° gesättigte Lösung enthält 16 Proc. wasserfreies Salz. Das *Baryumsalz* $(C_6H_{11}O_2)_2Ba + 2H_2O$ bildet sehr leicht lösliche durchsichtige Krystalle. Der *Aethyläther* $C_6H_{11}O_2 . C_2H_5$ siedet bei 151,5° und besitzt einen pfefferminzartigen Geruch. Hiernach stimmt die Säure in ihren Eigenschaften wohl mit der Diäthylessigsäure von Frankland und Duppa (1) und von Schnapp (2), nicht jedoch mit der von A. Saytzeff (3) überein, obwohl Aethylcrotonsäure $CH_3\text{-}CH{=}C\left\langle\begin{matrix}CH_2\text{-}CH_3\\COOH\end{matrix}\right.$ bei Wasserstoffaddition Diäthylessigsäure geben sollte. — Eine Lösung von kohlens. Natron zersetzt die Bromhydroäthylcrotonsäure bei 0° in *Amylen,* Kohlensäure und Bromwasserstoff, daneben entstehen in sehr geringer Menge Aethylcrotonsäure und eine nicht flüchtige Säure (Diäthoxalsäure?). Das Amylen siedete bei 37°, sein Bromid bei 178 bis 180°, ist somit wohl identisch mit dem *Aethylpropylen* von Wagner und Saytzeff (4). Dieselben Producte

(1) JB. f. 1865, 308. — (2) JB. f. 1877, 718. — (3) JB. f. 1878, 723. — (4) JB. f. 1875, 278.

entstehen beim Erhitzen der gebromten Säure mit Wasser, nur ist hier die Rückbildung von Aethylcrotonsäure die Hauptreaction. — In Schwefelkohlenstoff gelöste Aethylcrotonsäure verbindet sich leicht mit Brom zu *Dibromhydroäthylcrotonsäure* $C_6H_{10}Br_2O_2$, welche grofse, wasserhelle, bei 80,5° schmelzende Krystalle bildet. Durch kohlens. Natron zersetzt liefert dieselbe ein bei circa 112° siedendes *Bromwasserstoffamylen* $C_5H_{11}Br$ neben kleinen Mengen von Aethylcrotonsäure und einer nicht flüchtigen Säure. In gröfserer Menge entsteht die letztere neben demselben Bromamylen bei Zersetzung der Dibromhydroäthylcrotonsäure mit Wasser. Die neue Säure, *Hexerinsäure* genannt, ist wahrscheinlich der Glycerinsäure homolog. Ihre Formel ist $C_5H_9(OH)_2COOH$, die Constitution wahrscheinlich $CH_3\text{-}CH(OH)\text{-}C(OH)\langle{}^{CH_2\cdot CH_3}_{COOH}$. Sie ist leicht löslich in Wasser und Alkohol, weniger in Aether, fast unlöslich in Schwefelkohlenstoff, Benzol, Chloroform, Ligroïn. Schmelzpunkt 141°. Aus Aether krystallisirt sie in schönen Nadeln, bisweilen in kurzen Prismen. Dieselben sind rhombisch. $a : b : c = 0{,}9573 : 1 : 0{,}3328$. Beobachtete Flächen $p = \infty P$ (110), $a = \infty \bar{P} \infty$ (100), $b = \infty \breve{P} \infty$ (010), $o = P$ (111), $o' = \breve{P}\, ^1/_3$ (311). Winkel $p : p = 87°39'$, $o : o = 34°54'$. Die Salze krystallisiren schlecht; sie sind in Wasser und Alkohol leicht löslich. Ein aus zwei verschiedenen Formen gemischtes *Kupfersalz* entsprach der Formel $(C_6H_{11}O_4)_2Cu$ $(+ 3\,^1/_2H_2O)$.

2. K. Stahl, L. Landsberg und F. Engelhorn untersuchten die Additionsproducte der *Hydrosorbinsäure* und *Sorbinsäure*. Die aus ersterer und Bromwasserstoff entstehende *Monobromcapronsäure* ist schon (1) beschrieben. Eben so leicht bildet sich die *Monojodcapronsäure* $C_6H_{11}JO_2$, ein farbloses, in einer Kältemischung nicht erstarrendes Oel. Sie bildet sich auch bei der Einwirkung von Jodwasserstoffsäure auf Sorbinsäure. *Dibromcapronsäure* ist ebenfalls bereits (1) besprochen. *Isodibromcapronsäure* wird die Verbindung genannt, welche Fittig und

(1) Stahl, JB. f. 1876, 559. Daselbst ist S. 560 Z. 6 v. o. statt 18° zu lesen — 18°.

Barringer durch Einwirkung von Brom auf Hydrosorbinsäure erhielten. Am besten wird die Säure in Schwefelkohlenstoff gelöst und die berechnete Menge Brom zugetropft; sie bildet eine dicke, fast farblose Flüssigkeit, welche beim Erwärmen und im Exsiccator Bromwasserstoff entwickelt. Natriumamalgam führt die Monobrom- und Monojodcapronsäure bei guter Kühlung und beständiger Neutralisirung der Flüssigkeit in *normale Capronsäure* über (Siedepunkt 204 bis 205°, Schmelzpunkt — 1,5°) (1). Ganz glatt verläuft die Zersetzung bei der jodirten Säure, aus der bromirten entsteht gleichzeitig Hydrosorbinsäure, welche vermittelst ihres Calciumsalzes getrennt wurde. Dasselbe ist in heifsem Wasser etwas schwerer löslich als in kaltem; die bei 16° gesättigte Lösung enthält 5,85 Proc. wasserfreies Salz. Durch kohlens. Natron wie auch durch Kochen mit Wasser wird die Monobromcapronsäure theils in eine Säure $C_6H_{10}O_2$, welche von der Hydrosorbinsäure in einigen physikalischen Eigenschaften abweicht, theils in eine *Oxycapronsäure* übergeführt, welche weder mit Leucinsäure, noch mit den Säuren von Erlenmeyer (2) und Ley (3) übereinstimmt. Sie bildet eine dicke gelbliche Flüssigkeit; das *Calciumsalz* $(C_6H_{11}O_3)_2Ca$, sowie das Baryum-, Zink- und Kupfersalz sind gummiartig, in Wasser und Alkohol leicht löslich. Das *Silbersalz* $C_6H_{11}O_3Ag$ ist ein weifser, beim Kochen mit Wasser und auch am Licht sich schwärzender Niederschlag. Dibromcapronsäure lieferte bei der Einwirkung von Wasser bei 100° oder kohlens. Natron Sorbinsäure und eine nicht flüchtige unkrystallisirbare Säure, Isodibromcapronsäure (welche trotz ihrer Unbeständigkeit durch Wasser viel schwerer zersetzt wird), Sorbinsäure und eine nicht flüchtige Säure (Oxyhydrosorbinsäure?). Keine der gebromten Capronsäuren gab also bei der Zersetzung einen Kohlenwasserstoff. *Tetra*bromcapronsäure dagegen lieferte unter denselben Umständen ein indifferentes bromhaltiges Oel, Sorbinsäure und bromhaltige Säuren.

(1) Lieben und Rossi, JB. f. 1873, 587; Freund, JB. f. 1871, 595. — (2) JB. f. 1876, 541. — (3) JB. f. 1877, 669.

3. Bei näherer Untersuchung des Verhaltens der *Brenzterebinsäure* (1) gegen Bromwasserstoffsäure fanden J. Bredt und R. Fittig, daſs eine Verbindung allerdings nicht eintritt (2), wohl aber eine Umwandlung der Brenzterebinsäure in eine damit isomere indifferente Verbindung, die Sie als ein *Lacton* (3) ansehen und $C_5H_{10}\left\langle\begin{matrix} O \\ | \\ CO \end{matrix}\right.$ formuliren. Dieser Körper geht beim Destilliren der einige Tage gestandenen Lösung von Brenzterebinsäure in Bromwasserstoffsäure mit Wasser über und scheidet sich beim Sättigen des Destillats mit kohlens. Kali als ein farbloses Oel aus, das den Siedepunkt 206°, also den der Brenzterebinsäure besitzt und dessen Dampfdichte obiger Formel entspricht. Erst beim Kochen mit Barytwasser wird es zersetzt unter Bildung von *oxyisocaprons. Baryum* $(C_6H_{11}O_3)_2Ba$, welches aus heiſsem absoluten Alkohol krystallisirt erhalten werden kann. Wie aus einer Nachschrift (4) hervorgeht, besteht die Brenzterebinsäure selbst zum gröſsten Theil aus dem obigen Lacton. Ein durch langsame Destillation von 10 g Terebinsäure dargestelltes und einmal rectificirtes Präparat enthielt nur 19,5 Proc. Säure und 81,5 Proc. Lacton, welche durch Digeriren mit kohlens. Kalk auf dem Wasserbade und Destilliren des Filtrats getrennt wurden. Das reine Lacton erstarrt bei 0° und schmilzt bei 7 bis 8°; Mielck (5) hat es schon in Händen gehabt. — Bezüglich der theoretischen Bemerkungen von Fittig (6) zu den vorstehenden Untersuchungen vgl. S. 593.

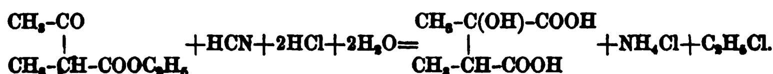
Sorokin (7) beschreibt eine durch Oxydation von Diallylmethylcarbinol mit Kaliumpermanganat erhaltene *β-Methyloxyglutarsäure* $CO_2H . CH_2 . C[(CH_3)(OH)]CH_2 . CO_2H$. Sie hat die Consistenz eines Syrups. Das Kalium-, Calcium-, Baryum-, Zink- und Bleisalz scheiden sich aus den Lösungen in syrup-

(1) JB. f. 1876, 560. — (2) Mit *wasserfreiem* Bromwasserstoff verbindet sich die Brenzterebinsäure. — (3) *Lactone* nennt Fittig die inneren Anhydride von Oxysäuren. — (4) Ann. Chem. **200**, 259. — (5) JB. f. 1876, 568. — (6) Ann. Chem. **200**, 87. — (7) Ber. 1879, 2374 (Corresp.).

artiger Form aus und liefern beim Erstarren amorphe Massen. Das Silbersalz ist undeutlich krystallinisch und schwärzt sich schnell am Licht. Das Kupfersalz $2C_6H_8O_5Cu + Cu(OH)_2 + H_2O$ bildet kleine plattenartige Krystalle.

Markownikoff und Krestownikoff (1) erhielten bei der Behandlung von warmem *α-Chlorpropionsäureäther* mit bei 200° entwässertem Natriumäthylat oder -methylat aufser Alkohol und Aethylmilchsäureäther noch einen andern Aether, welcher beim Verseifen eine krystallinische, bei 170 bis 171° schmelzende zweibasische Säure von der Formel $C_6H_8O_4$ lieferte. Sie nennen dieselbe *Homoïtaconsäure*.

H. König (2) erhielt durch längeres Erhitzen von *Methylacetessigäther* mit Cyanwasserstoffsäure auf 80° und Behandlung des Products mit concentrirter Chlorwasserstoffsäure eine *Oxyadipinsäure* $C_6H_{10}O_5$. Der Procefs verläuft analog der von Demarçay (3) bewirkten Synthese von Oxypyroweinsäure :



Die rohe Säure ist durch ihr Anhydrid verunreinigt, von welchem sie durch Chloroform getrennt werden kann. Das *Natriumsalz* entspricht der Formel $C_6H_8Na_2O_5$, das *Silbersalz*, ein weifser flockiger Niederschlag, der Formel $C_6H_8Ag_2O_5$.

E. Seelig (4) erhielt bei der Behandlung von *Dihydroschleimsäure* (5) mit Natriumamalgam unter zeitweiliger Neutralisirung der Reactionsmasse mit Schwefelsäure zwei isomere Säuren $C_6H_6O_5$, von denen die eine in dünnen, weifsen, wasserfreien Täfelchen krystallisirt, die in Wasser und Alkohol leicht, weniger in Aether löslich sind, die andere in grofsen, harten,

(1) Ber. 1879, 1489 (Corresp.). — (2) Ber. 1879, 768. — (3) JB. f. 1876, 551. — (4) Ber. 1879, 1081. — (5) Heinzelmann, JB. f. 1876, 560. Zur Darstellung der Dehydroschleimsäure ist nach Seelig auch concentrirteste Salzsäure eben so gut anwendbar, mit welcher man die Schleimsäure acht Stunden auf 140 bis 150° erhitzt. Das *Baryumsalz* derselben erhielt Seelig theils in harten Krystallen $C_6H_2O_5Ba + 2^1/_2 H_2O$, theils (bei schneller Kühlung der Lösung) in dünnen weichen Nädelchen $C_6H_2O_5Ba + 6 H_2O$.

glashellen Krystallen mit 1 Mol. H_2O und von geringerer Löslichkeit. Beide unterscheiden sich auch in ihren Salzen.

	Salze der wasserfreien Säure :	Salze der wasserhaltigen Säure :
Silbersalz	$C_6H_4O_5Ag_2 + \frac{1}{2} H_2O$. Weifse mikroskopische Nädelchen. Verpufft bei 200°.	$C_6H_4O_5Ag_2$. Weifse mikroskopische Nädelchen. Verpufft bei 160°.
Baryumsalz	$C_6H_4O_5Ba + 4\frac{1}{2} H_2O$. Nadelförmige Krystalle. $C_6H_4O_5Ba + 2 H_2O$. Krystallinisches Pulver. Beide Salze sind in der Kälte anscheinend gleich schwer löslich.	$C_6H_4O_5Ba + 1\frac{1}{2} H_2O$. Mehlartiges Pulver. Anscheinend leichter löslich als die beiden anderen Salze.
Calciumsalz	$C_6H_4O_5Ca + 3\frac{1}{2} H_2O$. Mikroskopische Nädelchen.	$C_6H_4O_5Ca + 1\frac{1}{2} H_2O$. Hornartige Masse.

J. Conen (1) machte Mittheilung über einige Derivate des *Citronensäuretriäthyläthers*. Die Darstellung des Aethers wird eingehend beschrieben. Er ist eine dickliche Flüssigkeit von aufserordentlich bitterem Geschmack, bei — 8° noch flüssig, vom spec. Gewicht 1,1369 bei 20° (bezogen auf Wasser von 4°). Er siedet unter einem Druck :

von	30 bis 35 mm	100 mm	200 mm	300 mm
bei	212 bis 213°	230 bis 233°	253 bis 255°	261 bis 263°.

Aethylcitronensäuretriäthyläther $C_3H_4(OC_2H_5)(COOC_2H_5)_3$ wird erhalten, indem das Product der Einwirkung von 1 Mol. Natrium auf 2 Mol. Citronensäureäther mit 2 Mol. Aethyljodid erwärmt wird und bildet ein hellgelbes Oel von angenehmem Geruch und wenig bitterem Geschmack. Spec. Gewicht bei 20° 1,1022 (gegen Wasser von 4°). Er siedet unter 145 bis 150 mm Druck bei 237 bis 238°, bei gewöhnlichem Druck unter starker Zersetzung. Durch Einwirkung der Phosphorchloride auf Citronensäureäther scheint *Aconitsäureäther* $C_3H_3(COOC_2H_5)_3$ zu entstehen, eine

(1) Ber. 1879, 1653.

fast farblose Flüssigkeit vom spec. Gewicht 1,1064 und Siedepunkt 250 bis 253° bei 250 mm Druck.

F. Sestini (1) hat einige schwierig zu erhaltende resp. noch nicht erhaltene *neutrale Ammoniaksalze* im krystallisirten Zustand dargestellt, indem Er die betreffenden Lösungen in einer Ammoniakatmosphäre neben Aetzkalk verdunsten liefs. Das so erhaltene *neutrale Ammoniumcitrat* $C_6H_5O_7(NH_4)_3 + H_2O$ bildet sehr zerfliefsliche, wahrscheinlich monokline Krystalle, welche, bei 105 bis 110° getrocknet, Diammoniumcitrat hinterlassen. *Neutrales Ammoniumphotosantonat* $C_{15}H_{18}O_4(NH_4)_2 + 7H_2O$ bildet krystallinische Krusten.

E. Scheibe (2) theilte eine Untersuchung über die *Borcitronensäure* mit. Eine Auflösung von 2 Mol. Citronensäure vermag 1 Mol. Borsäure in Lösung zu erhalten, so dafs eine in der Wärme hergestellte Lösung von 4 g Borsäure und 28 g Citronensäure in 10 g H_2O beim Erkalten nichts ausscheidet (3). Beim Eindampfen einer solchen Lösung auf dem Wasserbade hinterbleibt eine feste amorphe Masse von hellgrauer Farbe, die sich leicht in Wasser und auch vollkommen in starkem Alkohol löst. Der Dialyse unterworfen diffundirt Alles unverändert hindurch. Im Exsiccator hinterläfst eine solche Lösung nach längerem Stehen eine strahlig-krystallinische Masse. Die so erhaltene *Bordicitronensäure* entspricht bei 80° getrocknet der Formel $BO_2H + 2C_6H_8O_7 = C_{12}H_{15}(BO)O_{14} + H_2O$. An sehr feuchter Luft ist sie zerfliefslich. Sie ist optisch inactiv. Die Lösungen färben Curcumapapier rothbraun und geben mit Kalkwasser neutralisirt und dann gekocht eine Trübung, wie Citronensäure. Die concentrirte Lösung wird durch concentrirte Schwefelsäure trübe; nach längerem Stehen scheiden sich Krystalle von Borsäure und Citronensäure aus. *Salze der Borcitronensäure*

(1) Gazz. chim. ital. 9, 298; Ber. 1879, 1927 (Corresp.). — (2) Russ. Zeitschr. Pharm. 18, 257, 289, 321. — (3) Wird mehr Borsäure angewendet, so scheidet sich dieselbe ab, wird mehr Citronensäure genommen, so krystallisirt die Borcitronensäure verhältnifsmäfsig rascher; alsdann stimmt auch die Krystallform der homogenen Masse mit der der Citronensäure überein.

werden durch Sättigen der Lösungen von citronens. Kali, Natron, Ammoniak und Magnesia mit Borsäure erhalten. Zu den heifsen und concentrirten Lösungen von primärem, secundärem und tertiärem citronens. Kali wurde so lange Borsäure in kleinen Antheilen zugesetzt, bis sie sich nach dem Erkalten und längerem Stehen abschied. Die Filtrate gaben bei weiterer Concentration amorphe beziehungsweise glasige Massen von bestimmter Zusammensetzung. Die aufgenommenen Mol. Borsäure sind der Zahl der Kaliumatome des Citrats gleich, d. h. das tertiäre Salz liefert *triborcitronens. Kali* $C_6H_5K_3O_7 + 3BO_2H$, das secundäre *diborcitronens. Kali* $C_6H_6K_2O_7 + 2BO_2H = C_6H_4K_2(BO)_2O_7 + 2H_2O$, das primäre *monoborcitronens. Kali* $C_6H_7KO_7 + BO_2H = C_6H_6K(BO)O_7 + H_2O$ (1). Das erste Salz ist in Alkohol unlöslich, die beiden andern mehr oder weniger löslich. Ein viertes, der Bordicitronensäure entsprechendes Salz, das *zweifach-borcitronens. Kali* (Kalium biborocitricum) $C_{12}H_{13}K(BO)_2O_{14} + 2H_2O$ (bei 150° wasserfrei) wurde sowohl aus gleichen Mol. Bordicitronensäure, kohlens. Kali (2) und Borsäure, als auch aus 1 Mol. saurem kohlens. Kali, 2 Mol. Citronensäure und 2 Mol. Borsäure durch Auflösen in kochendem Wasser und Erkaltenlassen in deutlichen harten Krystallen erhalten. Aus verdünnten Lösungen wird es bei langsamer Verdunstung in gut ausgebildeten Krystallen, theils einzelnen, theils Zwillingen gewonnen. Dieselben gehören nach Messungen von Lagorio dem rhombischen Systeme an. a : b : c = 0,6465 : 1 : 0,6873. Combination : ∞P, P, $\infty P\breve{\infty}$. Vorherrschend ∞P. Winkel P : P = 111° und 86°30'. Vollkommen spaltbar nach $\infty P\bar{\infty}$, merklich nach $0P$, sehr unvollkommen nach $\infty\breve{P}\infty$. Doppelbrechung negativ. Die optischen Axen liegen im brachydiagonalen Hauptschnitt, ihre Bissectrix ist die Verticalaxe. Das Salz schmeckt

(1) Genau analog verhalten sich nach Duve (Arch. Pharm. 1866, 140, S. 48) die *weins. Salze* gegen Borsäure. — (2) Soll wohl heifsen „saurem kohlens. Kali", weil andernfalls das für beide Darstellungen prätendirte gleiche Mengenverhältnifs nicht besteht, vielmehr im ersteren Falle die Bildung von monoborcitronens. Kali zu erwarten wäre. *S.*

angenehm sauer, löst sich in 6 Thl. Wasser, nur spurenweise in Alkohol. — Die anderen Alkalien geben keine krystallisirbaren Salze. Die *Baryum-*, *Strontium-* und *Calciumsalze* sind schwerlöslich und können daher durch Fällung der Chloride mit borcitronens. Kali erhalten werden. Die *Doppelverbindungen der alkalischen Erden*, dargestellt durch Neutralisiren der kohlens. Salze mit zweifach-borcitronens. Kali, Natron oder Ammoniak sind in Wasser leicht löslich und amorph. *Borcitronens. Magnesia* ist schon von Becker (1) dargestellt, doch ist Seine Methode unzweckmäfsig. Durch Auflösen der berechneten Mengen Borsäure, Citronensäure und Magnesia oder kohlens. Magnesia in kochendem Wasser und Verdunsten erhält man *triborcitronens. Magnesia* $(C_6H_5O_7)_2Mg_3 + 6BO_2H$ als feste luftbeständige, *diborcitronens. Magnesia* $(C_6H_6O_7)_2Mg_2 + 4BO_2H$ und *monoborcitronens. Magnesia* $(C_6H_7O_7)_2Mg + 2BO_2H$ als weniger luftbeständige glasige Massen. Eine Lösung von *Eisenhydroxyd* in Bordicitronensäure zersetzt sich beim Eindampfen unter Verflüchtigung der Borsäure, aus einer Lösung von Eisenhydroxyd in Kalium biborocitricum verflüchtigt sich keine Borsäure, jedoch erscheint der Rückstand nicht einheitlich. *Borcitronens. Mangan* und *borcitronens. Mangan-Kalium* können vermittelst des Carbonats in Lamellen als schöne seideglänzende Blättchen gewonnen werden. *Borcitronens. Kupfer* giebt beim Eindampfen Borsäure ab. *Borcitronens. Kupfer-Kalium* verhält sich wie das entsprechende Eisensalz. *Bleiacetat* giebt mit Bordicitronensäure, sowie mit den löslichen borcitronens. Salzen einen weifsen voluminösen Niederschlag, der beim Auswaschen Borsäure abgiebt.

M. Hönig (2) fand, dafs Glucose schon beim Erhitzen mit Brom und Wasser (also ohne Mitwirkung von Silberoxyd) *Gluconsäure* liefert und sieht hierin einen Beweis dafür, dafs sich nicht zunächst ein Halogenadditionsproduct bildet (? S.) Zur Darstellung empfiehlt sich jedoch das ursprüngliche Verfahren

(1) Arch. Pharm. 1866, **127**, S. 256. — (2) Wien. Acad. Ber. (2. Abth.) **78**, 704.

von Hlasiwetz und Habermann (1) mit einigen Modificationen. Salpetersäure vom spec. Gewicht 1,4 wirkt auf Gluconsäure bei gewöhnlicher Temperatur unter Bildung von *Zuckersäure, Oxalsäure* und *Cassonsäure* $C_5H_8O_7$ (2), bei 40 bis 50° unter Bildung von Weinsäure (und Traubensäure?).

Erwärmt man nach C. J. Bell (3) trockenes *saures zuckers. Kali* mit 6 Mol. PCl_5 langsam auf 85° bis zur Verflüssigung, so findet keine Verkohlung statt. Gieſst man dann in die vierfache Menge Wasser, so scheidet sich ein weiſses Pulver ab, aus welchem man durch Umkrystallisiren aus verdünntem Alkohol lange seideglänzende Nadeln erhält. Dieselben sind *Chlormuconsäure* $C_6H_4Cl_2O_4$, identisch mit der Chlormuconsäure aus Schleimsäure. Bell lieſs ferner Phosphorchlorid auf einige zuckerartige Substanzen einwirken. Er erhielt aus *Mannit* und aus *Dulcit* dasselbe Chlorid $C_6H_6Cl_4$ (= CH_2Cl-CCl=CH-CH=CCl-CH_2Cl ?), welches Er *Mannitotetrachlorhexin* nennt, als gelbes nicht destillirbares Oel. *Erythrit, Quercit* und *Sorbit* gaben mit PCl_5 ebenfalls Oele.

H. de la Motte (4) bemerkt zu vorstehender Mittheilung, daſs Er (5) die Einwirkung des *Phosphorchlorids* auf *zuckers. Kali* schon vor einiger Zeit mit demselben Resultat untersucht habe und macht darauf aufmerksam, daſs die *Chlormuconsäure* 2 Mol. Krystallwasser enthält, welche sie bei 100° verliert. Durch Erhitzen von Zuckersäure mit Jodwasserstoffsäure und rothem Phosphor auf 140 bis 150° erhielt Er eine kleine Menge gewöhnlicher *Adipinsäure* (Schmelzpunkt 148 bis 149°).

Schirokoff (6) berichtete über *β-Diäthyl-* und *β-Dipropyläthylenmilchsäure*. Die erstere Säure $(C_2H_5)_2 . C(OH) . CH_2 . COOH$ entsteht durch Oxydation von Allyldiäthylcarbinol mit Kaliumpermanganat. Sie krystallisirt aus Wasser in dünnen, zu Büscheln vereinigten Nadeln und schmilzt bei 71 bis 73°. Das *Silbersalz* ist ein flockiger, aus sehr kleinen Nadeln bestehen-

(1) JB. f. 1870, 839. — (2) Siewert, JB. f. 1859, 548. — (3) Ber. 1879, 1271. — (4) Ber. 1879, 1571. — (5) Untersuchungen über die Zuckersäure. Inauguraldissertation, Halle 1878. — (6) Ber. 1879, 2375 (Corresp.)

der Niederschlag, das *Kalksalz* ist amorph. Die *Dipropyläthylenmilchsäure* $(C_3H_7)_2.C(OH).CH_2COOH$ entsteht ebenso aus dem Allyldipropylcarbinol. Sie ist syrupartig, in Wasser schwer löslich und liefert ein krystallinisches *Silbersalz*. Allyldimethylcarbinol liefert, auf dieselbe Art oxydirt, Oxyvaleriansäure (42 Proc. der theoretischen Menge).

R. S. Dale und C. Schorlemmer (1) haben Ihre (2) Untersuchung über *Pimelinsäure* aus Suberon ausführlicher mitgetheilt. Die zur Darstellung des Suberons erforderliche *Korksäure* wurde von A. Spiegel theils aus Ricinusöl, theils aus Korkabfällen mit Salpetersäure bereitet. Die aus Ricinusöl erhaltene Säure wurde von beigemengter Oenanthylsäure durch Destillation mit Wasser, von Azelaïnsäure durch Extraction mit Aether befreit. Der Kork lieferte aufser Korksäure auch reichliche Mengen von Azelaïnsäure, sowie Oxalsäure und andere Säuren. *Azelaïnsäure*, sowie auch Sebacinsäure geben mit Kalk destillirt ein unentwirrbares Gemisch von Producten und können daher nicht als normale Säuren angesprochen werden.

F. Jourdan (3) ist durch ein- und zweimalige Einführung des Heptyls in Acetessigäther und Spaltung des gebildeten Heptyl- und Diheptylacetessigäthers mit Kali zur normalen *Nonylsäure* und einer mit der *Palmitinsäure* isomeren Säure gelangt. Das erforderliche Heptyljodür wurde aus Heptylalkohol, dieser aus Oenanthol bereitet; über die Darstellung beider werden genauere Angaben gemacht. *Monoheptylacetessigäther*, $C_{13}H_{24}O_3 = CH_3.CO\text{-}CH\langle{}^{C_7H_{15}}_{COOC_2H_5}$. Eine 8 procentige alkoholische Lösung von Natriumäthylat wird unter Kühlung mit der dem Natrium entsprechenden Quantität Acetessigäther und Heptyljodür versetzt, dann auf dem Wasserbade bis zum Verschwinden der alkalischen Reaction erwärmt, der Alkohol abdestillirt, der Rückstand mit Wasser versetzt und die über der Jodnatriumlösung schwimmende Schicht getrocknet und frac-

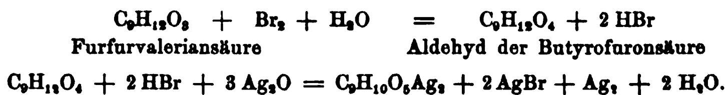
(1) Chem. Soc. J. 35, 684; Ann. Chem. 199, 144. — (2) JB. f. 1874, 618. — (3) Ann. Chem. 200, 101.

tionirt. So wird der Aether als ein farbloses, bei 271 bis 273° (uncorrigirt) siedendes Oel von schwachem Geruch erhalten. Spec. Gewicht bei 17,1° = 0,9324. Wird der Heptylacetessigäther mit einer mäfsig concentrirten alkoholischen Lösung der doppelten theoretischen Menge Aetzkali anhaltend gekocht, so wird er vorwiegend in Kohlensäure und *Methyloctylketon* CH_3-CO-CH_2-C_7H_{15} gespalten. Letzteres ist eine leicht bewegliche Flüssigkeit von angenehmem, an Erdbeeren erinnerndem Geruch, welche in einer Kältemischung krystallinisch erstarrt. Siedepunkt 214 bis 215° (uncorr.), spec. Gew. 0,8294 bei 17,7°. Mit saurem schwefligs. Natrium giebt es eine krystallinische Verbindung. Trägt man den Heptylacetessigäther (5 Thl.) allmählich in eine 100° warme Mischung von gepulvertem Kalihydrat (10 Thl.) und Wasser (2 Thl.) und erwärmt dann noch 6 Stunden im Wasserbade, so entstehen vorwiegend die Kaliumsalze der Essigsäure und Heptylessigsäure. Man verjagt den entstandenen Alkohol vollständig, zuletzt durch Wasserdampf, entfernt das vorhandene Keton durch Schütteln mit alkoholfreiem Aether und scheidet aus der rückständigen Lösung die *Heptylessigsäure* durch Schwefelsäure ab. Dieselbe erwies sich als vollkommen identisch mit der *Nonylsäure* von Franchimont und Zincke (1). Zur Darstellung von *Diheptylacetessigäther* wird Heptylacetessigäther mit der erkalteten Lösung der berechneten Menge Natrium in absolutem Alkohol vermischt und dazu Heptyljodür in geringem Ueberschufs gefügt. Die Reaction verläuft sehr träge und ist erst nach zweitägigem Kochen am Rückflufskühler vollendet; man hat sehr darauf zu achten, dafs keine Luftfeuchtigkeit durch den Kühler eindringe. Die weitere Verarbeitung ist wie oben. Die höchst siedenden Antheile bestehen aus *Diheptylessigsäureäthyläther* $CH(C_7H_{15})_2COOC_2H_5$ vom Siedepunkt 308,5 bis 311° und aus *Diheptylacetessigäther* CH_3-CO-$C(C_7H_{15})_2$-$COOC_2H_5$ vom Siedepunkt 331 bis 333° (uncorrigirt) und dem spec. Gewicht 0,8907 bei 17,5°. Durch 50stündiges Kochen mit dem Doppelten der theoretisch erforderlichen Menge 20 pro-

(1) JB. f. 1872, 531.

centiger wässeriger Kalilösung wird der Aether in Kohlensäure in *Methyldiheptylcarbinketon* $C_{17}H_{34}O = CH_3\text{-}CO\text{-}CH(C_7H_{15})_2$ gespalten. Dasselbe ist eine farblose, in der Wärme angenehm pfefferminzartig riechende Flüssigkeit vom Siedepunkt 300 bis 304° und spec. Gewicht 0,826 bei 17°. Mit saurem schwefligs. Natrium verbindet sie sich, wiewohl träge, zu einer krystallinischen Verbindung. Die Spaltung des Diheptylacetessigäthers in Essigsäure und *Diheptylessigsäure* gelingt durch 3 stündiges Kochen mit dem 3- bis 4 fachen Ueberschuſs möglichst concentrirter (80 bis 83 proc.) wässeriger Kalilösung. Die Diheptylessigsäure $C_{16}H_{32}O_2 = (C_7H_{15})_2CH\text{-}COOH$ ist weiſs, paraffinhart, schmilzt bei 26 bis 27° und siedet unter 80 bis 90 mm Druck bei 240 bis 250°. Sie ist in Wasser fest unlöslich, in Alkohol, Aether, Benzol so leicht löslich, daſs sie sich erst nach vollständigem Verdunsten der Lösungsmittel fest abscheidet. Ihre *Alkalisalze* sind in Wasser und Alkohol leicht lösliche Seifen. Die *Erdalkalisalze* zeigen groſse Neigung, basisch zu werden. Das *Baryumsalz* $(C_{16}H_{31}O_2)_2Ba$ wird durch Fällen einer mit wenigen Tropfen Sodalösung klar gehaltenen Lösung des Kaliumsalzes mit Chlorbaryum, Auswaschen und Verdunsten der Auflösung in schwach erwärmtem Alkohol in weiſsen verfilzten haarfeinen Nadeln erhalten. Seine kochende alkoholische Lösung löst groſse Mengen von Baryumcarbonat. Das *Magnesiumsalz* ist pflasterartig. Das *Kupfersalz* $(C_{16}H_{31}O_2)_2Cu$, ein blaugrüner Niederschlag, wird aus heiſser alkoholisch-wässeriger Lösung körnig-krystallinisch erhalten. Es schmilzt bei 227°.

Nach P. Tönnies (1) wird die *Furfurvaleriansäure* (2) analog der Furfurpropionsäure (3) durch successive Behandlung mit Bromwasser und Silberoxyd in *Butyrofuronsäure* $C_9H_{12}O_5$ oder $CO_2H\text{-}CH{=}CH\text{-}CO(CH_2)_4CO_2H$ übergeführt :



$$C_9H_{12}O_3 + Br_2 + H_2O = C_9H_{12}O_4 + 2\,HBr$$

Furfurvaleriansäure — Aldehyd der Butyrofuronsäure

$$C_9H_{12}O_4 + 2\,HBr + 3\,Ag_2O = C_9H_{10}O_5Ag_2 + 2\,AgBr + Ag_2 + 2\,H_2O.$$

(1) Ber. 1879, 1200. — (2) JB. f. 1877, 725. — (3) Daselbst, 724.

Die Butyrofuronsäure wird aus der Lösung ihres Silbersalzes durch Salzsäure und Aether isolirt. Sie schmilzt bei 140 bis 142°, ist leicht löslich in Wasser, Alkohol und warmem Chloroform, wenig in Aether. Durch Natriumamalgam wird sie in eine Säure $C_9H_{14}O_5$, durch Erhitzen mit Jodwasserstoffsäure und rothem Phosphor in eine neue (wahrscheinlich normale) *Azelaïnsäure* vom Schmelzpunkt 117 bis 118° verwandelt.

C. Hell und P. Schoop (1) theilten Näheres über eine Säure $C_{10}H_{18}O_2$ mit, welche Gäfs (2) durch Oxydation des condensirten Valeraldehyds (3) erhalten hat und welche Sie *Amydecylensäure* nennen. Die durch einmalige Rectification erhaltene Säure vom Siedepunkt 235 bis 245° wurde durch Umkrystallisiren ihres *Kalksalzes* aus Alkohol gereinigt. Dieses bildet farblose glänzende Nädelchen oder Blättchen von der Formel $(C_{10}H_{17}O_2)_2Ca + {}^1/_2 H_2O$. Es ist in Wasser fast unlöslich und wird getrocknet von demselben nicht mehr benetzt, daher man es behufs der Zersetzung mit Salzsäure mit etwas Aether befeuchten mufs. Die freie Säure bildet ein schwach riechendes Oel. Sie verbindet sich mit Brom zu einer vollkommen festen Krystallmasse von der Zusammensetzung einer *Dibromcaprinsäure* $C_{10}H_{18}Br_2O_2$. Diese krystallisirt aus Benzol in glasglänzenden monoklinen Prismen mit der Combination P, ∞P∞, mP∞ (4). Sie schmilzt bei 135° und läfst sich in kleiner Menge unzersetzt sublimiren. In kaltem Wasser ist sie schwer löslich, beim Kochen damit (ebenso durch Alkalien, Ammoniak und Barytwasser) wird sie zersetzt unter Bildung eines 34,6 Proc. Brom enthaltenden, angenehm riechenden Oels, jedoch ohne Bildung von Kohlensäure.

M. Kretschy (5) erhielt durch Erhitzen von *Kynurensäure* (6)

(1) Ber. 1879, 193. — (2) Inauguraldissertation, Freiburg 1876. Vgl. Ber. 1877, 455, Anm. 1. Die Säure liefert nach Gäfs bei der Oxydation mit Kaliumdichromat und Schwefelsäure Kohlensäure, Essigsäure und Valeriansäure, beim Erhitzen mit Kalihydrat reichliche Mengen von Valeriansäure. — (3) JB. f. 1875, 480. — (4) Die beigedruckte Zeichnung weist andere Flächen auf, nämlich P, ∞P∞, ∞P, P∞. — (5) Ber. 1879, 1673. — (6) JB. f. 1872, 885.

mit concentrirter Salzsäure auf 240° ein fast sauerstofffreies, in Wasser leicht lösliches, prächtig krystallisirendes salzs. Salz, welches bei der Destillation mit Kalk eine dem Chinolin sehr ähnliche Base lieferte. Durch Erhitzen von Kynurensäure mit Zinkstaub im Wasserstoffstrome wurde, nach vorausgegangener reichlicher Kohlensäureentwicklung, *Chinolin* mit allen dieser Base eigenthümlichen Eigenschaften erhalten.

F. Krafft (1) verwerthete die Methode der Destillation unter vermindertem Druck zur Darstellung der *Laurinsäure* aus Lorbeeröl, sowie zur Synthese der noch fehlenden Fettsäuren mit C_{13} und C_{15}. Lorbeeröl wird durch mehrstündiges Sieden mit starker Kalilauge verseift, der klare und warme Seifenleim durch überschüssige Salzsäure zersetzt und die obenaufschwimmende Säure aus geräumigen flachen Retorten unter stark vermindertem Luftdruck destillirt. Man fängt so lange auf, als das Uebergehende noch leicht erstarrt, das Destillat ($^1/_5$ bis $^1/_4$ der Gesammtmenge) enthält dann fast alle Laurinsäure, welche durch wiederholte, in gleicher Weise ausgeführte Destillation gereinigt wird. Die Ausbeute an Laurinsäure beträgt etwas über 10 Proc. des Lorbeeröls. Sie schmilzt bei 43,5° und siedet unter 100 mm Druck bei 225,5°. Durch Destillation von laurins. Baryum (erhalten durch Fällung einer Lösung von Laurinsäure in erwärmtem ammoniakalischem Alkohol mit heifser wässeriger Chlorbaryumlösung) mit essigs. Baryum im luftverdünnten Raume erhält man mit Leichtigkeit das *Keton* $C_{13}H_{26}O$ (etwa 50 Proc. der verwendeten Laurinsäure). Es schmilzt bei 28° und siedet bei circa 110 mm Druck bei 195,5°, unter normalem Luftdruck bei 263° (uncorrigirt). Mit chroms. Kalium und Schwefelsäure oxydirt liefert es neben Essigsäure eine *Undecylsäure* $C_{11}H_{22}O_2$, welche mit der Säure aus Ricinusöl (2) identisch ist. Beide sieden unter 100 mm Druck bei 212,5°. — Das Material zur Darstellung der *Tridecylsäure* $C_{13}H_{26}O_2$ ist die *Myristinsäure* $C_{14}H_{28}O_2$. Diese gewinnt man in reichlichster Menge aus der Muskatbutter durch Verseifen, Zersetzen der Seife mit Salz-

(1) Ber. 1879, 1664, 1668. — (2) JB. f. 1878, 737.

säure, Rectificiren der Säure unter vermindertem Druck und scharfes Auspressen des Destillats bei zuletzt erhöhter Temperatur. So dargestellt schmilzt die Säure bei 53,5° und siedet unter 100° mm Druck gegen 248° innerhalb eines Grades. Durch Destillation ihres Baryumsalzes mit reichlich dem gleichen Gewicht Baryumacetat im luftverdünnten Raume, Rectificiren und Auspressen des Destillats und Umkrystallisiren aus schwachem Weingeist erhält man das *Keton* $C_{15}H_{30}O$ (40 bis 45 Proc. der Myristinsäure). Dasselbe schmilzt bei 39°, siedet unter 110 mm Druck bei 223,5°, unter normalem Druck bei 294°. Man oxydirt dasselbe mit chroms. Kali und Schwefelsäure, destillirt die oben aufschwimmende Tridecylsäure bei 100 mm Druck, führt das bei 220 bis 240° Uebergehende ins Barytsalz über und behandelt diefs zur Entfernung unzersetzten Ketons mit Aether. Die *Tridecylsäure* schmilzt, aus schwachem Weingeist umkrystallisirt, bei 40,5° und siedet unter 100 mm Druck bei 236°. Das *Silbersalz* entspricht der Formel $C_{13}H_{25}O_2Ag$, das *Barytsalz* $(C_{13}H_{25}O_2)_2Ba$. — *Palmitinsäure*, bei 62° schmelzend und unter 100 mm Druck bei 268,5° siedend, giebt bei trockener Destillation ihres Barytsalzes mit Baryumacetat 40 bis 50 Proc. des *Ketons* $C_{17}H_{34}O$. Dasselbe schmilzt bei 48° und siedet unter 110 mm Druck bei 246°, unter normalem Druck bei 319 bis 320° (uncorrigirt). Bei der Oxydation liefert es Essigsäure und *Pentadecylsäure*, welche wie voranstehende Säure gereinigt bei 51° schmilzt und unter einem Druck von circa 100 mm bei 257° siedet. Das *Silbersalz* und *Barytsalz* entsprechen den Formeln $C_{15}H_{29}O_2Ag$ und $(C_{15}H_{29}O_2)_2Ba$. Nach derselben Methode stellte Krafft auch die *Margarinsäure* aus Stearinsäure dar. Letztere, unter 100 mm Druck bei 287° siedend, giebt beim Erhitzen ihres Baryumsalzes mit Baryumacetat das *Keton* $C_{19}H_{38}O$ vom Schmelzpunkt 55,5° und Siedepunkt 266,5° bei 110 mm Druck. Die daraus durch Oxydation erhaltene Margarinsäure ist mit der aus Cetylcyanid identisch; sie schmilzt bei 59,8° und siedet bei 277° unter 100 mm Druck.

Schalfeeff(1) berichtet über *Melissinsäure*. Er habe sich überzeugt, daſs weder Melissin noch Melissinsäure einheitliche chemische Verbindungen sind.

Aromatische Säuren.

L. Barth und J. Schreder (2) untersuchten das Verhalten einiger *aromatischer Säuren* gegen überschüssiges schmelzendes *Natronhydrat* (8 bis 10 Thle.). Sie fanden, daſs hierbei im Allgemeinen Kohlensäure abgespalten wird. Nachstehend sind die Resultate tabellarisch zusammengestellt, bezüglich der Details sei auf die Abhandlung verwiesen.

Angewendet.	Temperatur.	Producte.	Ausbeute in Proc. der theoretischen.
Benzoësäure . .	?	Benzol und etwas Diphenyl	70 bis 80 Proc.
Trimellithsäure	?	Wie vorstehend	Etwas kleiner als vorstehend.
Hydrozimmtsäure	?	Wie vorstehend	?
Zimmtsäure . . .	?	Benzol (neben etwas Styrol ?)	50 Proc.
Salicylsäure . .	340-355°	Phenol	50 Proc., etwas mehr bei schnellem und höherem Erhitzen.
Oxybenzoësäure	Ueber 360°	Phenol	Circa 40 Proc.
Paraoxybenzoësäure	Ueber 360°	Phenol	Kaum 40 Proc.
Protocatechusäure	330-350°	Brenzcatechin	Gering; besser (50 bis 60 Proc.) bei schnellem und höherem Erhitzen.

(1) Ber. 1879, 696 (Corresp.). — (2) Ber. 1879, 1255.

Angewendet.	Temperatur.	Producte.	Ausbeute in Proc. der theoretischen.
Dioxybenzoësäure	Ueber 350°	Resorcin, bei starkem Erhitzen auch Phloroglucin	80 bis 85 Proc.
α-Dioxybenzoësäure (1)	286°	Resorcin	60 Proc.
Gallussäure . . .	340°	Pyrogallussäure und wahrscheinlich Hexaoxydiphenyl	Gering; höher bei schnellem Schmelzen.
Phloretinsäure . .	Ueber 360°	Paraoxybenzoësäure, dann Phenol	?
Hydroparacumarsäure . . .	Ueber 340°	Essigsäure und Phenol (resp. Paraoxybenzoësäure)	Gering.
Paracumarsäure	340°	Paraoxybenzoësäure	55 bis 60 Proc.
Oxyterephtalsäure	340°	Salicylsäure nebst etwas Oxybenzoësäure	80 bis 90 Proc.

Nach C. Bodewig (2) krystallisirt die *Benzoësäure* (aus Aetheralkohol) monoklin; a : b : c = 1,0508 : 1 : 4,2084. β = 82°55′. Formen : c = 0P (001), l = —P∞ (101), r = P∞ (1̄01), p = ∞P (110), q = P∞ (011). Tafelförmig nach c und sehr stark nach der Orthodiagonale verlängert, q selten und schlecht. Winkel c : q = 76°32′, c : l = 69°24′, l : r = 27°52′. Spaltbarkeit nicht nachzuweisen. Die optische Axenebene ist ‖ ∞P∞, eine optische Axe steht ungefähr senkrecht zur Fläche c. — *Benzoësäurephenyläther* (Schmelzpunkt 71°) krystallisirt monoklin; a : b : c = 0,8426 : 1 : 0,7727. β = 78°55′. Formen : c = 0P (001), a = ∞P∞ (100), p = ∞P (110), b = ∞P∞ (010), l = P∞ (101̄). Prismatisch entwickelt. Die von Dauber (3) als rhombisch beschriebenen Krystalle waren Zwillinge nach a.

(1) Nach einer Privatmittheilung von Senhofer. — (2) Zeitschr. Kryst. 4, 62. — (3) Ann. Chem. [illegible], 190.

Winkel c : a = 78°55′, l : a = 53°33′, p : p = 79°11′. Spaltbarkeit nicht nachweisbar. Optische Axenebene ‖ b. — *Benzoësäureanhydrid* krystallisirt rhombisch; a : b : c = 0,8770 : 1 : 0,8832. Combination : c = 0P (001), a = ∞P̄∞ (100), p = ∞P (110), b = ∞P̆∞ (010), o = P̆2 (122). Sehr lang prismatisch nach der Axe c; Fläche b sehr selten. p : p = 97°30′, p : o = 47°40′. Unvollkommen spaltbar nach c. Ebene der optischen Axen ‖ a. Optisch negativ. Der kleine Axenwinkel $2H_a$ ist an einer Platte ‖ c in Oel für Li-Roth = 41°28′, für Na-Gelb 39°42′. — Die Krystallform der *Hippursäure* fand Bodewig übereinstimmend mit der Beschreibung von Schabus (1).

Benzoësäureglycoläther vom Schmelzpunkt 69° krystallisirt nach C. Bodewig (2) im rhombischen System; a : b : c = 0,7471 : 1 : 0,3479. Formen : o = P (111), p = ∞P̄ (110), a = ∞P̄∞ (100), b = ∞P̆∞ (010), i = 2P̄2 (211), x = 2P̆2 (121). Winkel o : o = 34°57′ und 47°51′. Optische Axenebene parallel 0P (001). Axe c (? *S.*) ist erste Mittellinie und negativ. Ein Schliff senkrecht zur ersten Mittellinie ergiebt für die optischen Axen in Oel für Li-Roth $2H_a$ = 35°34′, für Na-Gelb 36°7′. Der großse Axenwinkel ist nicht meſsbar.

M. Rhalis (3) hat Seine (4) Untersuchung der *Orthobrombenzoësäure* ausführlich mitgetheilt.

Phenol-m-brombenzoat $C_6H_4BrOCOC_6H_5$ (Schmelzpunkt 65°) krystallisirt nach O. Mügge (5) im rhombischen System; a : b : c = 0,9279 : 1 : 2,5013. Beobachtete Formen p = 0P (011), a = P (111), b = ½P (112). Fundamentalwinkel a : p = 105°13′, a : a = 89°57,5′. Die Krystalle sind dick tafelartig oder kurz pyramidal, nur sehr selten dünn tafelartig. Keine deutliche Spaltbarkeit. Ebene der optischen Axen ∞P∞̆. Die Axe c ist spitze positive Bissectrix. Doppelbrechung ziemlich energisch. $2E_a$ (Li) = 40°38′, (Na) = 41°4′, (Tl) = 42°50′.

(1) Rammelsberg, krystallogr. Chem. 354. — (2) Zeitschr. Kryst. 3, 412. — (3) Ann. Chem. 198, 99. — (4) JB. f. 1877, 781. — (5) Inauguraldissertation, Göttingen 1879; Ann. Phys. Beibl. 3, 850.

C. Bodewig (1) hat die verschiedenen von Fittica (2) beschriebenen *isomeren Nitrobenzoësäuren* sowie deren *Aethyläther* krystallographisch untersucht und unter sich physikalisch identisch gefunden, indefs unterscheidet Er doch drei Modificationen der Säure. *α-Modification (labil).* Aus der Säure von 127° Schmelzpunkt durch Umkrystallisiren aus Aceton erhalten. Schmelzpunkt 141° (uncorr.). System monosymmetrisch, a : b : c = 0,8348 : 1 : 1,5043; β = 83°29′. Beobachtete Formen c = 0P (001), r = — P∞ (101), a = ∞P∞ (100), p = ∞P (110), m = ∞P3 (130). Die Krystalle sind hellgelb, kurzprismatisch. Winkel m : m = 136°11,5′, c : r = 29°11,5′, a : r = 54°17,5′. Spaltbarkeit nicht nachweisbar. *β-Modification (labil).* Aus der citronengelben Säure von 142° Schmelzp. durch Umkrystallisiren aus Aether (ausschliefslich) und auch aus käuflicher Säure nach Abscheidung der γ-Modification. System monosymmetrisch; a : b : c = 0,7646 : 1 : 0,3501; β = 86°24′. Formen l = +P∞ (10$\bar{1}$), r = —P∞ (101), p = ∞P (110), a = ∞P∞ (100), o = —4P2 (421), s = —3P$^3/_2$ (321), x = — 4P4 (141)? Die aus käuflicher Säure erhaltenen Krystalle sind kurz- oder langprismatisch, hellgelb und werden bald trübe, die Krystalle aus Fittica's Säure sind langprismatisch, citronengelb und bleiben klar. Die Flächen x sind hohl. Winkel p : a = 37°21′, l : p = 73°0′, a : r = 62°27′. Spaltbarkeit nicht nachweisbar. Die Ebene der optischen Axe ist ∞P∞ (010); durch a ist eine Axe sichtbar. *γ-Modification (stabil).* Aus käuflicher Säure, sowie (ausschliefslich) aus Fittica's Säure von 136° Schmelzpunkt beim Umkrystallisiren aus Aceton. Dieses ist die gewöhnliche, bereits von Bücking (3) und Haushofer (3) beschriebene Form. Bodewig findet jedoch das Axenverhältnifs a : b : c = 0,9656 : 1 : 1,2327 und eine deutliche Spaltbarkeit nach c = 0P. — Der *Metanitrobenzoësäureäther* ist bereits von Arzruni (4) krystallographisch untersucht worden.

(1) Zeitschr. Kryst. 4, 57; Ber. 1879, 1983. — (2) JB. f. 1878, 752. — (3) JB. f. 1877, 785. — (4) Daselbst, 786.

Bodewig's Messungen der verschiedenen Aether von Fittica stimmen sowohl unter sich, als mit Arzruni's Beschreibung überein.

p-Nitrobenzoës. Magnesium krystallisirt nach O. Mügge (1) im triklinen System. a : b : c = 1,6259 : 1 : 1,9422. Winkel α = 83°30′36″, β = 121°21′11″, γ = 88°18′31″. Die gut ausgebildeten Krystalle zeigen dic Flächen P = 0P (001), M = ∞P$\bar{\infty}$ (100), T = ∞P$\breve{\infty}$ (010), v′ = ,P,$\bar{\infty}$ ($\bar{1}$01), s = 2′P′$\bar{\infty}$ (201), r = ′P,$\breve{\infty}$ (0$\bar{1}$1). Fundamentalwinkel P : M = 121°49′, T : M = 84°1,5′, T : P = 81°21′, v : M = 127°51′, r : T′ = 151°21′. T ist gestreift parallel der Kante T : r. Deutliche Spaltbarkeit parallel T mit sehr starkem Glasglanz. Optische Axen durch ∞$\breve{P}$∞ in Oel sichtbar. 2H_a (Li) = 67°45′, (Na) = 70°28′, (Tl) = 71°54′. Ueberdieſs stark geneigte Dispersion. Bissectrix negativ. Doppelbrechung energisch.

Vulpius (2) bespricht die Löslichkeit und Anwendungsform (für ophthalmiatrische Zwecke) des *salicyls. Zinks, Kupfers* und *Atropins.* Er schlägt vor, statt der Salicylate die bisher gebrauchten Sulfate anzuwenden, indem man dieselben in einer viertelprocentigen wässerigen Salicylsäurelösung auflöst.

E. F. Smith und G. K. Peirce (3) erhielten durch Behandlung von m-Chlorsalicylsäure (welche besser durch Chloriren von Salicylsäure in alkoholischer als in essigsaurer Lösung (4) dargestellt wird) mit rauchender Salpetersäure : 1) das *α-Chlordinitrophenol* von Faust und Saame (5) vom Schmelzpunkt 80° und Erstarrungspunkt 69°. Es löst sich in Anilin zu einer tiefrothen Flüssigkeit; beim Verdampfen derselben werden harte knotige Krystalle erhalten, welche beim Umkrystallisiren aus Wasser eine hellgelbe gekräuselte Masse vom Schmelzpunkt 137° und der Formel $C_6H_2Cl(NO_2)_2OH . C_6H_7N$ liefern. 2) Ein *Chlordinitrophenol* vom Schmelzpunkt 80° und Erstarrungspunkt 25°;

(1) Inauguraldissertation, Göttingen 1879; Ann. Phys. Beibl. **3**, 850. — (2) Arch. Pharm. [3] **14**, 230. — (3) Amer. Chem. J. **1**, Nr. 2 u. 3. — (4) Vgl. JB. f. 1878, 762. — (5) JB. f. **1869**, 438.

das *Kaliumsalz* desselben bildet orangefarbene Nadeln von der Formel $C_6H_2Cl(NO_2)_2OK + 1\,{}^1/_2\,H_2O$. 3) Eine *Nitro-m-Chlor-salicylsäure* vom Schmelzpunkt 162 bis 163°, wahrscheinlich identisch mit der Säure von Hübner (1). Sie bildet ziemlich kurze hellgelbe Nadeln, die sich sehr leicht in Wasser lösen. *Kaliumsalz* $C_6H_2Cl(OH)(NO_2)COOK$; seideglänzende gelbe leichtlösliche Nadeln. *Baryumsalz* $[C_6H_2Cl(OH)(NO_2)COO]_2Ba$; dunkel orangerothe schwer lösliche Nadeln, welche das Krystallwasser schon an der Luft verlieren. Das *Silbersalz* ist ein hellbraunes Pulver. *Aethyläther* $C_6H_2Cl(OH)(NO_2)COOC_2H_5$; fast farblose, stark lichtbrechende Nadeln vom Schmelzpunkt 89°. *Amid* $C_6H_2Cl(OH)(NO_2)CONH_2$; kleine knotige ziegelrothe Krystalle vom Schmelzpunkt 199°, leicht in Alkohol, schwerer in Wasser löslich.

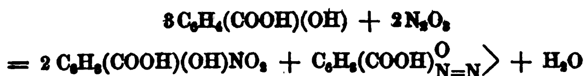
A. Goldberg (2) hat die *Diazosalicylsäure* aus p-Nitrosalicylsäure (Schmelzpunkt 228°) in *p-Jodsalicylsäure* und beide in *p-Oxysalicylsäure* übergeführt. Die Diazosalicylsäure (3) wurde sowohl durch Zusatz von Salpetrigsäureäther zur alkoholischen Lösung von salzs. Amidosalicylsäure, als durch Einleiten von Salpetrigsäureanhydrid in deren verdünnte wässerige oder alkoholische Lösung gewonnen. Die Mutterlaugen der wässerigen Lösung hinterließen ein Gemenge von Tri- und Tetrachlorchinon, die der alkoholischen Lösung p-Nitrosalicylsäure, beide außerdem harzige Substanzen. Die Bildung der Nitrosalicylsäure aus Diazosalicylsäure erklärt sich gemäß der Gleichung :



$$C_6H_3(COOH)\overset{O}{\underset{N=N}{}}\rangle + HNO_2 = C_6H_3(COOH)(OH)NO_2 + N_2.$$

Auf eine alkoholische Lösung von Salicylsäure wirkt N_2O_3 bei gewöhnlicher Temperatur nicht ein, dagegen auf eine ätherische, wobei neben p-Nitrosalicylsäure wenig (${}^1/_{20}$) Diazosalicylsäure entsteht; wahrscheinlich verläuft neben dem Proceß :

(1) JB. f. 1866, 349. — (2) J. pr. Chem. [2] 19, 359. — (3) Schmitt, JB. f. 1864 384.



$$3\,C_6H_4(COOH)(OH) + 2\,N_2O_3$$
$$= 2\,C_6H_3(COOH)(OH)NO_2 + C_6H_3(COOH)\Big\langle{}^{O}_{N=N}\Big\rangle + H_2O$$

noch der in obiger Gleichung dargestellte. Die Diazosalicylsäure liefert beim Erwärmen mit gesättigter Jodwasserstoffsäure *Jodsalicylsäure* vom Schmelzpunkt 196°, den auch Lautemann (1) sowie W. Fischer (2) für die eine der beiden von Ihm durch Jodirung der Salicylsäure erhaltenen isomeren Säuren angiebt. Sie bildet weifse mikroskopische Krystalle und wird durch Umkrystallisiren aus heifsem Wasser in besser ausgebildeten, aber etwas röthlichen Krystallen erhalten. Sowohl beim Schmelzen dieser Jodsalicylsäure mit Kali- oder Natronhydrat, als durch Kochen der Diazosalicylsäure mit verdünnter Schwefelsäure (bei Anwendung von reinem Wasser entstehen vorwiegend Harze, wahrscheinlich Esteranhydride) wird dieselbe, bei 196 bis 197° schmelzende *p-Oxysalicylsäure* gebildet (3). Dieselbe krystallisirt in wohl ausgebildeten Nadeln oder Prismen; sie ist leicht löslich in Wasser, Alkohol und Aether, schwerer in sehr verdünnter Schwefelsäure oder Salzsäure, äufserst schwer in Benzol und Chloroform, unlöslich in Schwefelkohlenstoff. Die wässerige Lösung giebt mit Eisenchlorid eine tief blaue Färbung, welche durch kohlens. Alkali in schmutzig roth übergeht. Sie giebt mit Bleiacetat keinen Niederschlag, reducirt Silberlösung und alkalische Kupferlösung. Ihre sauren wie alkalischen Lösungen bräunen sich schnell an der Luft. Das *Ammonsalz* krystallisirt in sternförmig vereinigten feinen Nadeln, das *Barytsalz* in Rosetten wohlausgebildeter Nadeln. Der *Aethyläther* schmilzt bei 75°, ist mit Wasserdämpfen flüchtig und riecht angenehm obstartig. Er ist in Alkohol und Aether leicht löslich, weniger leicht in Benzol, schwer in kaltem Wasser. Aus 60 bis 70° warmem Wasser krystallisirt er besonders schön. — Bei der trockenen Destillation liefert die p-Oxysalicylsäure ausschliefslich *Hydrochinon*.

(1) JB. f. 1861, 393. — (2) Ann. Chem. 180, 346. — (3) Rakowski und Leppert, JB. f. 1875, 576.

F. Mügge (1) hat ebenfalls die α-Nitrosalicylsäure in *Jodsalicylsäure* $C_6H_3(CO_2H)_{[1]}(OH)_{[2]}J_{[5]}$ vom Schmelzpunkt 196° übergeführt. Dieselbe giebt folgende *Salze*. $C_6H_3J(OH)CO_2Na + H_2O$; farblose, sehr lösliche Prismen. $[C_6H_3J(OH)CO_2]_2Mg + 6H_2O$; farblose, sehr lösliche Prismen. $[C_6H_3J(OH)CO_2]_2Cu + 6H_2O$; farblose, sehr lösliche Prismen. $[C_6H_3J(OH)CO_2]_2Ba + 4H_2O$; farblose, sehr lösliche Blättchen. $[C_6H_3J(OH)CO_2]_2Pb$; in Wasser unlöslicher, weifser Niederschlag. $C_6H_3J(OH)CO_2Ag$; in Wasser unlöslicher, gelblicher Niederschlag. Durch Nitrirung entsteht aus dieser Säure eine bei 204° schmelzende Nitrosäure, wahrscheinlich Metanitrometajodsalicylsäure $C_6H_2(CO_2H)_{[1]}(OH)_{[2]}(NO_2)_{[3]}J_{[5]}$. — In gleicher Weise ist die β-Nitrosalicylsäure und die Metanitrometaamidobenzoësäure in eine Jodsalicylsäure u. s. w. übergeführt worden.

H. Hübner (2) hat Seine (3) in Gemeinschaft mit mehreren Fachgenossen ausgeführte Untersuchung der *Nitrosalicylsäuren* ausführlich mitgetheilt. Wir entnehmen der Abhandlung nur die Angabe, dafs β-Nitrosalicylsäure nicht, wie Göltschke (3) angiebt, bei 131°, sondern bei 144° (wasserhaltig bei 125°) schmilzt.

H. Schiff und F. Masino (4) zeigten, dafs die aus Indigo durch Salpetersäure entstehende *Nitrosalicylsäure* ebenso wie die aus Salicylsäure und aus Salicin erhaltene ein Gemisch von α- und β-Nitrosalicylsäure ist.

H. Hübner und S. M. Babcock (5) führten die *Di-m-Nitrosalicylsäure* durch Erhitzen mit Wasser auf 200° in *α-Dinitrophenol* $C_6H_3(OH)_{[1]}(NO_2)_{[2]}(NO_2)_{[4]}$ über, H. Schaumann dieses in *Dinitranilin* (Schmelzpunkt 182°) und dann in m-Dinitrobenzol über, wodurch die gegenseitige m-Stellung der Nitrogruppen bestätigt wird. Babcock erhielt ferner durch

(1) H. Hübner, Ber. 1879, 1847. — (2) Ann. Chem. 195, 1. In den Formeln auf S. 44 ist die auf OH_I bezogene Stellung der NO_2-gruppen unrichtig angegeben, o und p ist zu vertauschen. *S.* — (3) JB. f. 1877, 749. — (4) Ann. Chem. 196, 256; Gazz. chim. ital. 9, 318. — (5) Ber. 1879, 1845.

Kohlensäureentwicklung in Glycolid über. Die freie Carboxytartronsäure konnte eben so wenig erhalten werden, wie andere Salze. — Die Flüssigkeit, aus welcher sich das Natronsalz abgeschieden, erfüllt sich nach völligem Neutralisiren (wobei sie eine tief purpurrothe Farbe annimmt) und mehrstündigem Stehen mit gelben, metallisch glänzenden Flitterchen, die beim Erhitzen heftig verpuffen unter Zurücklassung von kohlens. Natron. Sie sind in kaltem Wasser schwer, in heifsem leicht und mit grünlichbrauner Farbe löslich. Ihre Formel ist $C_6Na_2N_2O_8 + 2H_2O$ (bei 150° wasserfrei), also die eines *Dinitrodioxychinonnatriums*. Die freie Säure (grünlichgelbe lange Nadeln) ist sehr zersetzlich, leicht löslich in Wasser und Alkohol, schwer in Aether. — In der wässerigen Lösung wurde aufserdem noch Oxalsäure, in der ätherischen Pikrinsäure, α-Dinitrophenol und eine Nitrooxybenzoësäure vom Schmelzpunkt 178° (Griefs' (1) Nitrooxydracylsäure?) aufgefunden.

J. Oser und F. Böcker (2) erhielten beim Erhitzen der aus *Gallussäure* durch Kaliumpermanganat (neben Ellagsäure) entstehenden Verbindung $C_{14}H_{10}O_8$ (3) mit Zinkstaub einen Kohlenwasserstoff, den Sie zuerst durch die Formel $C_{14}H_{10}$ ausdrücken, später mit dem von Barth und Goldschmiedt (4) aus der Ellagsäure erhaltenen Fluoren $C_{13}H_{10}$ für identisch erklären.

W. J. Clark (5) theilte Näheres (6) über die Einwirkung einer *Gallussäurelösung* auf metallisches *Eisen* mit. In der Kälte ist dieselbe langsam, es bildet sich unter Wasserstoffentwicklung eine purpurfarbene Lösung. Kochen beschleunigt die Reaction und bei Ausschlufs der Luft bildet sich ein körniger grünlicher Niederschlag, der wegen seiner Veränderlichkeit an der Luft nicht analysirt werden konnte. Bei Zutritt der Luft und längerer Einwirkung entstehen Niederschläge, deren Eigenschaften je nach den Umständen der Darstellung etwas ver-

(1) JB. f. 1872, 731; vgl. H. Salkowski, Ann. Chem. 173, 55. — (2) Wien. Acad. Ber. (2. Abth.) 79, 148. — (3) JB. f. 1875, 600. — (4) JB. f. 1878, 819. — (5) Pharm. J. Trans. [3] 9, 642. — (6) JB. f. 1878, 819.

schieden sind (der in der Kälte gebildete entzündet sich bei 110 bis 120° von selbst) und deren Analyse zu keiner einfachen Formel führte.

E. Ador und A. A. Rilliet (1) haben die Chloride der drei *Toluylsäuren* dargestellt und durch Behandlung mit Benzol und Chloraluminium in die entsprechenden Tolylphenylketone $CH_3 . C_6H_4 . CO . C_6H_5$ verwandelt. *p-Toluylsäurechlorid* siedet unter 720 mm Druck bei 224 bis 226°. *p-Tolylphenylketon* krystallisirt aus Alkohol in langen harten Nadeln, schmilzt bei 50° und siedet bei 311 bis 312° (Bar. 720 mm). Es verliert selbst bei 8 tägigem Kochen kein Wasser. Ueber rothglühenden Zinkstaub geleitet liefert es Benzyltoluol, ebenso beim Erhitzen mit HJ und amorphem Phosphor. Siedepunkt 269 bis 270° (Bar. 731 mm). Die *m-Toluylsäure* wurde in der Form ihres *Aethyläthers* gereinigt, welcher bei 224,5 bis 226,5 siedete (Bar. 710 mm); die daraus abgeschiedene Säure schmolz bei 105° und gab ein bei 218° (Bar. 724 mm) siedendes *Chlorid*. Das *m-Tolylphenylketon* ging fast vollständig zwischen 305 und 311° über. Bei 8 tägigem Kochen gab es nur wenig Wasser und *Anthrachinon*. Ebenso bildeten sich Spuren von Anthrachinon beim Leiten über Bleioxyd. Bei der Einwirkung von glühendem Zinkstaub wurde kein Anthracen gefunden. Durch HJ und Phosphor entsteht ein bei 268 bis 269,5° (Bar. 725 mm) siedender Kohlenwasserstoff $C_{14}H_{14}$. Die *o-Toluylsäure* liefert einen bei 219,5° (Bar. 713 mm) siedenden *Aethyläther* und ein bei 211° (Bar. 733 mm) siedendes *Chlorid*. Das *o-Tolylphenylketon* siedet bei 306 bis 307°. Bei 8 tägigem Sieden giebt es grofse Mengen von *Anthracen* ohne Spuren von Anthrachinon; ebenso verhält es sich gegen Zinkstaub.

H. Fischli (2) machte eine Mittheilung über *Paratoluylsäure* und *Terephtalsäure*. Die p-Toluylsäure siedet bei 274 bis 275° (corrigirt), die destillirte Säure schmilzt bei 180°. Das aus ihrem Chlorid erhaltene *Amid* krystallisirt aus heifsem Wasser in farblosen Nädelchen oder Blättchen vom Schmelzpunkt 151°;

(1) Ber. 1879, 2298; Arch. ph. nat. [3] 2, 420. — (2) Ber. 1879, 615.

es löst sich in kaltem Wasser schwierig, sehr leicht in heifsem, in Alkohol und Aether. *p-Toluylanilid* $C_6H_4(CH_3)CO . NHC_6H_5$, aus dem Chlorid und ätherischer Anilinlösung dargestellt, krystallisirt aus verdünntem Weingeist in weifsen, bei 139° schmelzenden Blättchen. *p-Toluylsäuremethyläther* schmilzt bei 32° und siedet bei 217°; er besitzt einen höchst angenehmen intensiven Geruch. *Sulfo-p-toluylsäure* $C_6H_3(CH_3)(SO_3H)CO_2H$ wurde aus p-Toluylsäure und SO_3 dargestellt und durch das Bleisalz gereinigt. Sie bildet weifse Nädelchen oder bei freiwilliger Verdunstung der wässerigen Lösung gut ausgebildete nicht hygroskopische Prismen, ist sehr leicht in Wasser, weniger in Alkohol, nicht in Aether löslich, zersetzt sich bei 185 bis 190° ohne zu schmelzen. *Bleisalz* $C_8H_6SO_5Pb + 3H_2O$; in heifsem Wasser leicht lösliche, concentrisch gruppirte Nadeln. *Silbersalz* $C_8H_6SO_5Ag_2 + H_2O$; in heifsem Wasser leicht lösliche Prismen. *Baryumsalz* $C_8H_6SO_5Ba + 3H_2O$; ist sehr leicht löslich und verwittert leicht. *Magnesiumsalz* $C_8H_6SO_5Mg + 5H_2O$; schöne, leicht lösliche Nadeln *Sulfo-p-toluylamid* $C_6H_3(CH_3)(SO_2NH_2)(CONH_2)$, aus dem Chlorid (gelbbraune Krystalle, beim Erhitzen von Sulfo-p-Toluylsäure mit PCl_5 auf 160° und Abdestilliren des $POCl_3$ hinterbleibend) durch Ammoniak erhalten, krystallisirt aus Wasser in langen glänzenden Nadeln mit $^1/_2$ Mol. H_2O, welches erst bei 160° entweicht. Schmelzpunkt 228°. — *Monobromterephtalsäure* $C_6H_3Br(COOH)_2$ wurde durch Behandlung von Brom-p-toluylsäure (1) mit Chamäleon erhalten. Sie ist in kaltem Wasser und Aether fast unlöslich, leicht in heifsem Wasser und in Alkohol; aus beiden Medien erhält man sie in weifsen mikrokrystallinischen Nadeln, durch Umkrystallisiren aus überhitztem Wasser oder Salzsäure (200°) in gröfseren, gut ausgebildeten Krystallen. Schmelzpunkt 304 bis 305°. Enthält, bei 120° getrocknet, noch 1 Mol. H_2O, das bei 160° entweicht. Ihre Salze sind wenig charakteristisch. Das *Kaliumsalz* bildet sehr leicht lösliche seideglänzende Nadeln, das Kupfersalz einen hellblauen krystallinischen Niederschlag, das *Blei-* und *Silbersalz* weifse

(1) Nach Brückner (JB. f. 1876, 590) dargestellt.

...kige Niederschläge; das letztere hält bei 120° noch 1 Mol. ...O zurück und wird erst bei 160° wasserfrei. *Bromterephtalyl-...orid* $C_6H_3Br(COCl)_2$ ist ein farbloses, bei 304,5 bis 305,5° ...rrigirt) unzersetzt siedendes Oel. Mit Ammoniak liefert es ...*omterephtalamid* $C_6H_3Br(CONH_2)_2$, aus heifsem Wasser in bei ...0° schmelzenden Nädelchen krystallisirend, die in kaltem ...asser, Alkohol und Aether unlöslich sind. *Bromterephtal-...uremethyläther* $C_6H_3Br(COOCH_3)_2$; concentrisch gruppirte ...ädelchen vom Schmelzpunkt 42°. Bei andauerndem Schmelzen ...it Natronhydrat liefert die Bromterephtalsäure Phenol, bei ...emäfsigtem die *Oxyterephtalsäure* von Burkhardt (1).

Nach Th. Maxwell (2) ist die bei 114° schmelzende *Nitro-...henylessigsäure* (3), trotzdem der Schmelzpunkt sich durch Um-...rystallisiren aus Alkohol nicht ändert, ein Gemenge von p- und ...o-Nitrophenylessigsäure, welche durch die Baryumsalze nicht getrennt werden können. Nach der Ueberführung in die Methyl-...äther gelang es, den *p-Nitrophenylessigsäuremethyläther* in reinem Zustande abzuscheiden, während ein aus der Mutterlauge erhaltenes, ziemlich constant bei 18° schmelzendes Product wieder ein Säuregemisch gab. Der erstere krystallisirt aus viel kochendem Ligroïn in mehrere Zoll langen, glänzenden, bei 54° schmelzenden Nadeln. Bei der Verseifung mufs jeder Ueberschufs von Alkali vermieden werden. Die *p-Nitrophenylessigsäure* $C_6H_4(NO_2)CH_2COOH$ ist leicht löslich in Alkohol, Aether und Benzol, schwer in kaltem, leichter in heifsem Wasser, aus welchem sie in langen seideglänzenden, bei 151,5 bis 152° schmelzenden Nadeln anschiefst. Das *Baryumsalz* bildet wasserfreie, leicht lösliche, kleine gelbe Nadeln, das *saure Zinksalz* dicke Nadeln mit 1 Mol. H_2O. Das *Silbersalz* krystallisirt aus heifsem Wasser

(1) JB. f. 1877, 768. — (2) Ber. 1879, 1764. — (3) Radziszewski, JB. f. 1869, 571. Auch die bei 98° schmelzende Säure (Orthosäure nach Radziszewski, JB. f. 1870, 699) ist nach Maxwell ein Gemisch. Die *Phenylessigsäure* stellte Maxwell durch Kochen ihres *Amids* mit Natronlauge dar, dieses durch Einwirkung von Schwefelsäure auf Benzylcyanid. Es schmolz bei 158° (vgl. Bernthsen, JB. f. 1875, 682).

in feinen wasserfreien Nadeln. Der *Aethyläther* krystallisirt aus heifsem Ligroïn in Tafeln. Seine alkoholische Lösung giebt mit alkoholischem Kali eine schön violette Färbung, ebenso der Methyläther.

Mainzer (1) erhielt durch Einwirkung von Dinitrochlorbenzol $C_6H_3Cl_{[1]}NO_{2[2]}NO_{2[4]}$ auf Natracetessigäther als Hauptproduct *Dinitrophenylacetessigsäureäther* $[C_6H_3(NO_2)_2](C_2H_3O)CH.CO_2C_2H_5$(2).

H. Salkowski (3) berichtet Weiteres (4) über die Säure $C_8H_8O_3$, welche Er in Gemeinschaft mit E. Salkowski bei der Fäulnifs von Hornsubstanz beobachtete und die sich als *p-Oxyphenylessigsäure* erwies. Diese stellte Er zum Vergleich aus p-Amidophenylessigsäure (5) dar, welche letztere von der isomeren Ortho-Säure nach Baeyer (6) mittelst kohlens. Baryums getrennt wurde. Die Umwandlung der p-Amidosäure in die Oxysäure geschieht am besten durch Auflösen derselben in einem grofsen Ueberschusse verdünnter Schwefelsäure, Hinzufügen einer äquivalenten Menge Kaliumnitrit und Erhitzen zum Kochen. Die nach dem Erkalten von wenig Harz abfiltrirte Lösung schüttelt man mit Aether aus und befreit die durch Verdunsten desselben gewonnene, noch Stickstoff enthaltende Oxysäure von diesem durch etwas Zinn und Salzsäure; mittelst des Bleisalzes und späteren Umkrystallisirens, nöthigenfalls unter Zusatz von Thierkohle, wird sie sodann völlig rein dargestellt. Die p-Oxyphenylessigsäure ist leicht in warmem, weniger in salzsäurehaltigem Wasser, sehr leicht löslich in Alkohol und Aether, krystallisirt aus Wasser in prismatischen, meist flachen, spröden Nadeln, schmilzt bei 148°, ist bei höherer Temperatur zum Theil unzersetzt flüchtig und giebt mit Eisenchlorid eine geringe, anfänglich grauviolett, sodann schmutzig graugrün erscheinende Färbung. Das *Ammoniumsalz* krystallisirt in langen feinen Nadeln, das *Silbersalz* $C_8H_7O_3Ag$, aus letzterem gefällt,

(1) Ber. 1879, 1925 (Corresp.). — (2) Im Original steht, wohl durch einen Schreibfehler, Aether der Dinitrophenylessigsäure. — (3) Ber. 1879, 1438. — (4) Dieser JB.: Eiweifskörper. — (5) JB. f. 1869, 571. — (6) JB. f. 1878, 508.

erscheint theils amorph, theils in mikroskopischen Nadeln. Das nur aus concentrirten Ammonsalzlösungen fällbare, durch viel kochendes Wasser umkrystallisirbare *Bleisalz* $(C_8H_7O_3)_2Pb$ erscheint in trüben, etwas gelblichgrauen, harten, Drusen bildenden Krystallkörnern. Bei längerem Stehen der Lösungen krystallisiren aufserdem auch wasserhaltige, anscheinend trikline Krystalle der Formel $(C_8H_7O_3)_2Pb + 2H_2O$ von durchsichtigem bräunlichgelbem Ansehen. Das *Calciumsalz* $(C_8H_7O_3)_2Ca + 4H_2O$, mittelst kohlens. Calcium bereitet, erscheint in durchsichtigen tafelförmigen Formen. Der *Aethyläther* ist ein bei — 10° nicht erstarrendes Oel, welches durch Jodäthyl und Kali sowie Verseifen des Products in eine *Aethoxyphenylessigsäure* übergeht, welche aus alkoholhaltigem heifsem Wasser in dünnen silberglänzenden, bei 88° schmelzenden Blättchen krystallisirt.

C. Schall (1) hat die drei isomeren Kresole nach der Methode von Reimer und Tiemann (2), d. h. durch Erhitzen mit Tetrachlorkohlenstoff und Alkali (auf 100°) in *Oxytoluylsäuren* übergeführt, diese durch Behandlung ihrer secundären Natriumsalze mit Jodmethyl methylirt, die entstandenen *Methoxytoluylsäuremethyläther* durch gemäfsigte Einwirkung von Alkali in *Methoxytoluylsäuren*, diese durch Oxydation mit Kaliumpermanganat in *Methoxyphtalsäuren* verwandelt und letztere endlich durch Erhitzen mit Salzsäure oder ganz kurzes Schmelzen mit Kali (wobei *dieselben* Producte entstanden) in *Oxyphtalsäuren* zurückgeführt. Aus den Kresolen entstehen dieselben fünf Oxytoluylsäuren, welche Tiemann und Schotten (3) durch Oxydation der aus den Kresolen erhaltenen entsprechenden Oxytoluylaldehyde gewonnen haben, nämlich aus o-Kresol, *o-Homosalicylsäure* und *o-Homoparaoxybenzoësäure*, aus m-Kresol *m-Homosalicylsäure* und *m-Homoparaoxybenzoësäure*, aus p-Kresol *p-Homosalicylsäure*. Wie bei allen bei niederer Temperatur verlaufenden Reactionen, welche gleichzeitig o- und p-Derivate liefern, entstehen auch hier die p-Derivate vorwiegend, so dafs

(1) Ber. 1879, 816. — (2) JB. f. 1876, 582. — (3) JB. f. 1878, 572.

sich die Methode wohl zur Darstellung der Homoparaoxybenzoësäuren, nicht aber zu der der Homosalicylsäuren eignet. Methoxyphtalsäuren und demgemäfs Oxyphtalsäuren werden, der Theorie entsprechend, aus den fünf Methoxytoluylsäuren nur vier erhalten. Zu einer derselben steht noch die sechste bis jetzt bekannte, zuletzt von v. Gerichten und Röfsler (1) untersuchte Oxytoluylsäure in genetischer Beziehung. Die Beziehungen zwischen allen diesen Säuren treten in nachstehender Tabelle hervor, in welcher jedes folgende Glied der verschiedenen Reihen ein Abkömmling jedes vorhergehenden ist. Die „Stellungen" sind in der in diesem JB. üblichen Weise bezeichnet.

1. *o-Homosalicylsäure* : $C_6H_3(OH)_{[1]}(CH_3)_{[2]}(COOH)_{[6]}$. Schmelzpunkt 164°.	2. *m-Homosalicylsäure* : $C_6H_3(OH)_{[1]}(CH_3)_{[3]}(COOH)_{[6]}$. Schmelzpunkt 173°.	3. *o-Homo-m-oxybenzoësäure* (1) : $C_6H_3(OH)_{[1]}(CH_3)_{[2]}(COOH)_{[3]}$. Schmelzp. 203 bis 204°.
Methyl-o-homosalicylsäure : $C_6H_3(OCH_3)_{[1]}(CH_3)_{[2]}(COOH)_{[6]}$. Schmelzpunkt 81°.	*Methyl-m-homosalicylsäure* : $C_6H_3(OCH_3)_{[1]}(CH_3)_{[3]}(COOH)_{[6]}$. Schmelzpunkt 108°.	*Methyl-o-homo-m-oxybenzoësäure* : $C_6H_3(OCH_3)_{[1]}(CH_3)_{[2]}(COOH)_{[3]}$. Schmelzpunkt 156°
β-Methoxyisophtalsäure : $C_6H_3(OCH_3)_{[1]}(COOH)_{[2]}(COOH)_{[6]}$. Schmelzp. 216 bis 218°.	*Methoxyterephtalsäure* : $C_6H_3(OCH_3)_{[1]}(COOH)_{[3]}(COOH)_{[6]}$. Schmelzpunkt 277 bis 279°.	
β-Oxyisophtalsäure (2) : $C_6H_3(OH)_{[1]}(COOH)_{[2]}(COOH)_{[6]}$. Schmelzpunkt 242°.	*Oxyterephtalsäure* (3) : $C_6H_3(OH)_{[1]}(COOH)_{[3]}(COOH)_{[6]}$. Schmelzpunkt über 300°.	

(1) JB. f. 1878, 785. — (2) Hasse, JB. f. 1877, 547 (β-Phenoldicarbonsäure). — (3) JB. f. 1878, 783, 807.

4. *p-Homosalicylsäure* :	5. *o-Homoparaoxybenzoësäure* :	6. *m-Homoparaoxybenzoësäure* :
$C_6H_3(OH)_{[1]}(CH_3)_{[4]}(COOH)_{[3]}$. Schmelzpunkt 151°.	$C_6H_3(OH)_{[1]}(CH_3)_{[2]}(COOH)_{[4]}$. Schmelzpunkt 172°.	$C_6H_3(OH)_{[1]}(CH_3)_{[3]}(COOH)_{[4]}$. Schmelzpunkt 178°.
Methyl-p-homosalicylsäure :	*o-Homoanissäure* :	*m-Homoanissäure* :
$C_6H_3(OCH_3)_{[1]}(CH_3)_{[4]}(COOH)_{[3]}$. Schmelzpunkt 67°.	$C_6H_3(OCH_3)_{[1]}(CH_3)_{[2]}(COOH)_{[4]}$. Schmelzpunkt 192°.	$C_6H_3(OCH_3)_{[1]}(CH_3)_{[3]}(COOH)_{[4]}$. Schmelzpunkt 176°.

α-Methoxyisophtalsäure (1) : $C_6H_3(OCH_3)_{[1]}(COOH)_{[4]}(COOH)_{[3]}$. Schmelzpunkt 261°.	*Methoxyorthophtalsäure* : $C_6H_3(OCH_3)_{[1]}(COOH)_{[3]}(COOH)_{[4]}$. Schmelzp. 138 bis 144° (2).
α-Oxyisophtalsäure (3) : $C_6H_3(OH)_{[1]}(COOH)_{[4]}(COOH)_{[3]}$. Schmelzpunkt über 300°.	*Oxyorthophtalsäure* (4) : $C_6H_3(OH)_{[1]}(COOH)_{[3]}(COOH)_{[4]}$. Schmelzpunkt 181° (5).

Bezüglich der specielleren Eigenschaften der beschriebenen Verbindungen beschränken wir uns auf die nachstehenden Angaben : I. Die *Methyloxytoluylsäuremethyläther* sind ölige Flüssigkeiten, mit Ausnahme des *Methyl-o-homoparaoxybenzoësäuremethyläthers* (*o-Homoanissäuremethyläthers*), welcher sich auf Zusatz von Wasser zu seiner alkoholischen Lösung in Blättchen ausscheidet, die bei 67° schmelzen, selbst in heifsem Wasser schwer, in Alkohol, Aether, Benzol und Chloroform leicht löslich sind. Die drei Methylhomosalicylsäuremethyläther erinnern im Geruche sämmtlich an Gaultheriaöl und sieden unter theilweiser Zersetzung. II. *Methoxytoluylsäuren*. *Methyl-o-homosalicylsäure* (Schmelzpunkt 81°) scheidet sich aus heifsen wässerigen Lösungen anfangs milchig, später in federförmig verzweigten Nadeln ab. *Methyl-m-homosalicylsäure* (Schmelzpunkt 103 bis 104°) wird als flockiger Niederschlag erhalten, der sich rasch

(1) Schon von Jacobsen (JB. f. 1878, 852) erhalten. — (2) Das *Anhydrid* schmilzt bei 93°. — (3) JB. f. 1878, 788, 852. — (4) JB. f. 1877, 765; f. 1878, 791. — (5) Das *Anhydrid* schmilzt bei 168°.

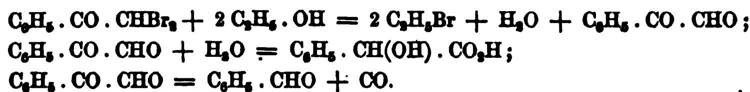
in Aggregate feiner Nadeln umwandelt; löst sich leicht in siedendem Wasser, die Lösung trübt sich beim Erkalten und setzt allmählich grofse Krystallblätter ab, welche beim Trocknen zu einer seideglänzenden Masse zusammenbacken. *Methyl-p-homosalicylsäure* (Schmelzpunkt 67°) scheidet sich beim Ansäuern der noch heifsen alkalischen Lösung als ein Oel ab, welches allmählich krystallinisch erstarrt; aus verdünnten Lösungen krystallisirt sie in langen dünnen Nadeln. *o-Homoanissäure* (Schmelzpunkt 192 bis 193°) wird aus der alkalischen Lösung durch Salzsäure als weifses Pulver gefällt, das selbst in siedendem Wasser schwer löslich ist und daraus in seideglänzenden, mikroskopischen Nadeln krystallisirt. *m-Homoanissäure* (Schmelzpunkt 176°) ist in heifsem Wasser leichter löslich und krystallisirt daraus in langen Nadeln. Die Methylhomosalicylsäuren sind auch in Alkohol, Aether, Chloroform und Benzol leicht löslich, die beiden Homoanissäuren in den beiden letzteren Medien schwer. Keine der Methoxytoluylsäuren giebt eine Reaction mit Eisenchlorid; ihre mäfsig concentrirten, mit Ammoniak neutralisirten Lösungen geben folgende Reactionen mit :

	Chlorbaryum.	Silbernitrat.	Kupfersulfat.	Bleiacetat.
Methyl-o-homosalicylsäure.	Keine Fällung, außer in concentrirten Lösungen der o-Homoanissäure (hier krystallinisch).	Weißer Niederschlag, aus heissem Wasser in Nadeln krystallisirend.	Grüner Niederschlag, in heißem Wasser unlöslich.	Weißer Niederschlag, in heißem Wasser unlöslich.
Methyl-m-homosalicylsäure.		Weißer Niederschlag, aus heissem Wasser in langen Nadeln krystallisirend.	Blaugrüne, in heißem Wasser unlösliche Fällung.	Weißer, in heissem Wasser löslicher Niederschlag.
Methyl-p-homosalicylsäure.		Keine Fällung, beim Verdunsten in Nadeln krystallisirend.	Grüne, flockige, in Wasser unlösliche Fällung.	Weißer, in heissem Wasser unlöslicher Niederschlag.
o-Homoanissäure.		Weißer, käsiger Niederschlag, aus heißem Wasser in Nadeln krystallisirend.	Grüner, in heissem Wasser unlöslicher Niederschlag.	Weißer, käsiger Niederschlag, aus heißem Wasser in Warzen krystallisirend.
m-Homoanissäure.		Wie vorstehend.	Blaugrüne, in heißem Wasser unlösliche Fällung.	Flockiger, in heißem Wasser schwer löslicher Niederschlag.

III. Die *Methoxyphtalsäuren* krystallisiren in Nadeln, welche häufig zu zweien unter einem Winkel von 60⁰ aneinander gelagert sind; ihre wässerigen Lösungen werden durch Eisenchlorid gelb gefällt. In Chloroform und Benzol sind sie fast unlöslich, leicht löslich in Alkohol. Von Aether werden β-Methoxyisophtalsäure und Methoxy-o-phtalsäure leicht, die beiden anderen Säuren schwieriger aufgenommen. In kaltem Wasser löst sich β-Methoxyisophtalsäure leicht, Methoxy-o-phtalsäure noch leichter, die beiden anderen Säuren fast gar nicht. Analoge Unterschiede zeigen sich im Verhalten gegen heißes Wasser. Mäßig concentrirte neutrale Ammonsalzlösungen der vier Säuren zeigen folgende Reactionen mit

	Chlorbaryum.	Silbernitrat.	Kupfersulfat.	Bleiacetat.
β-Methoxy-isophtalsäure	Nur mit Methoxy-o-phtalsäure weiſse, pulverige, in viel Wasser lösliche Fällung.	Keine Fällung.	Keine Fällung.	Flockiger Niederschlag, aus heiſsem Wasser in Nadeln krystallisirend.
Methoxyterephtalsäure		Weiſser Niederschlag, aus heiſsem Wasser in Nadeln krystallisirend.	Blaugrüne, flockige Fällung, in heiſsem Wasser etwas löslich.	Flockige, beim Erhitzen krystallinische Fällung, in heiſsem Wasser unlöslich.
α-Methoxy-isophtalsäure		Voluminöse käsige Fällung, aus heiſsem Wasser in Nadeln krystallisirend.	Blaugrüner Niederschlag, in heiſsem Wasser unlöslich.	Wie vorstehend.
Methoxy-o-phtalsäure		Weiſser käsiger Niederschlag, in heiſsem Wasser schwer löslich.	Keine Fällung.	Flockiger, in heiſsem Wasser unlöslicher Niederschlag.

O. Wallach und O. Bischof (1) erhitzten *Dibromacetophenon* $C_6H_5 . CO . CHBr_2$ mit alkoholischer Blausäure und Salzsäure im zugeschmolzenen Rohr in der Absicht, das Nitril einer Phenyldibrommilchsäure $CHBr_2-C(C_6H_5)(OH)COOH$ zu gewinnen, erhielten jedoch nur Kohlenoxyd, Aethylbromid, Bittermandelöl und Mandelsäure :



$$C_6H_5 . CO . CHBr_2 + 2 C_2H_5 . OH = 2 C_2H_5Br + H_2O + C_6H_5 . CO . CHO ;$$
$$C_6H_5 . CO . CHO + H_2O = C_6H_5 . CH(OH) . CO_2H ;$$
$$C_6H_5 . CO . CHO = C_6H_5 . CHO + CO.$$

P. Fritzsche (2) hat die *Phenoxacetsäure* $CH_2(OC_6H_5)COOH$ (3) eingehend untersucht. Zur Darstellung derselben

(1) Ber. 1879, 59. — (2) J. pr. Chem. [2] 19, 33; 20, 267. — (3) Fritzsche nennt die Säure nach dem Vorgange von Kolbe (Lehrbuch 2, 352) *Oxyphenylessigsäure*. Zu einer Aenderung des ursprünglichen Namens

werden in eine heiſse concentrirte Lösung von 12 Thl. monochloressigs. Natron, welche sich in einer flachen eisernen Pfanne befindet, 10 Thl. reines ziemlich trockenes Phenolnatron eingetragen und tüchtig umgerührt. Nach Beendigung der spontan eintretenden lebhaften Reaction wird noch so lange unter beständigem Umrühren schwach erhitzt, bis die Masse ganz dickflüssig geworden ist, noch vor dem Erkalten in heiſsem Wasser gelöst und nach dem Abkühlen mit Salzsäure angesäuert. Die meist zuerst als Oel ausgeschiedene Säure wird durch wiederholtes Umkrystallisiren aus heiſsem Wasser oder durch Lösen in kaltem kohlens. Natron gereinigt. Die Methode von Giacosa (1) giebt sogleich ein reines Product, aber in geringerer Menge (50 Proc. gegen 90 Proc. bei obiger Methode). Zu den schon bekannten Eigenschaften der Säure ist Folgendes hinzuzufügen. Sie besitzt einen bittern und sauren Geschmack und eigenthümlichen Geruch. Mit Wasserdämpfen ist sie kaum flüchtig. Auſser in Alkohol und Aether ist sie auch in Eisessig, Benzol und Schwefelkohlenstoff leicht löslich. Alkohol empfiehlt sich als Lösungsmittel nicht, weil die Säure dadurch ätherificirt wird. Die Phenoxacetsäure schmilzt bei 96°, geringe Mengen Feuchtigkeit drücken den Schmelzpunkt bedeutend herab. Sie destillirt bei 285° unter geringer Zersetzung. Durch Kochen mit concentrirter Kalilauge wird sie nicht verändert. Eisenchlorid bewirkt in nicht zu verdünnten Lösungen eine gelbe (getrocknet ziegelrothe) Fällung. Sie wirkt stark antiseptisch. Ihre Salze sind in Wasser löslich, besonders die der Alkalien. Das *Kalisalz* $C_8H_7O_3K$ erhielt Fritzsche stets in glänzenden Schüppchen, Giacosa in Nadeln. Das *Ammonsalz* $C_8H_7O_3NH_4$ krystallisirt in groſsen aber äuſserst zarten Schuppen und zerfällt beim Destilliren in Wasser und das Amid. Das *Kalksalz*

liegt jedoch um so weniger Grund vor, als der Name Oxyphenylessigsäure nach der gegenwärtig gebräuchlichen Nomenclatur mit viel gröſserem Rechte der Säure $C_6H_4(OH)CH_2$.COOH zukommt und für diese auch bereits gebraucht ist (H. Salkowski, dieser JB. S. 688). *S.* — (1) Vgl. den folgenden Artikel.

$2(C_8H_7O_3)_2Ca + 7H_2O$ bildet zolllange Nadeln, die in Wasser schwerer löslich sind als die Alkalisalze und bei 120° schmelzen. Die Salze der schweren Metalle schmelzen meistens schon in heifsem Wasser. Der *Methyläther* $C_8H_7O_3.CH_3$ und *Aethyläther* $C_8H_7O_3.C_2H_5$ sind Flüssigkeiten vom Siedepunkt 245° resp. 251° (uncorrigirt) und dem spec. Gewicht 1,150 resp. 1,104 bei 17,5°. Mit wässerigem Ammoniak überschichtet verwandeln sie sich nach einigen Tagen in das *Amid* $C_8H_7O_2.NH_2$, eine weifse krystallinische Masse vom Schmelzpunkt 101,5°. Dasselbe ist in kaltem Wasser nicht, in heifsem schwer löslich und krystallisirt aus letzterem in langen weifsen Nadeln. In heifsem Alkohol ist es leicht, in kaltem kaum löslich. Seine Lösung in warmer concentrirter Salzsäure scheidet beim Erkalten Krystalle eines salzs. Salzes aus. Mit Phosphorsäureanhydrid destillirt liefert es neben Phenol das *Phenoxacetonitril* $CH_2(OC_6H_5)CN$, eine in frischem Zustande farblose Flüssigkeit von anhaftendem, süfslich zimmtartigem Geruch. Siedepunkt 235 bis 238°, spec. Gewicht 1,09 bei 17,5°. Durch alkoholisches Kali wird es in der Wärme schnell verseift. In alkoholischer ammoniakhaltiger Lösung mit Schwefelwasserstoff behandelt liefert es *Phenoxacetthiamid* $CH_2(OC_6H_5)CSNH_2$, welches beim Erkalten der heifsen Lösung in flachen rhombischen Prismen vom Schmelzpunkt 111° auskrystallisirt; in Wasser ist es sehr schwer löslich, in Aether reichlich. *Phenoxacetanilid* $CH_2(OC_6H_5)CO.NHC_6H_5$ entsteht beim Erhitzen von phenoxacets. Anilin auf 150° und krystallisirt aus heifsem Alkohol in langen Nadeln vom Schmelzpunkt 99°. Es ist in heifsem Alkohol sehr leicht, in kaltem wenig, in heifsem Wasser sehr schwer, in kaltem nicht löslich. — Salpetersäure wirkt in der Kälte nur als rauchende Säure ein. Die Reaction ist sehr heftig, ein bestimmtes Product konnte nicht isolirt werden. Beim Erhitzen wirkt sowohl verdünnte wie gewöhnliche concentrirte Salpetersäure ein, letztere sehr heftig; das Product bestand aus *Dinitrophenol* (Schmelzpunkt 110°). — *o-Nitrophenoxacetsäure* $CH_2(OC_6H_4.NO_2)COOH$ wird direct aus o-Nitrophenolnatron (in concentrirter Lösung) und stark überschüssigem monochloressigs. Natron dargestellt und durch Kochen der wäs-

serigen Lösung mit Thierkohle gereinigt. Sie ist in Wasser schwer löslich und krystallisirt aus heifsem Wasser in spiefsigen Aggregaten mikroskopischer regulärer Oktaëder. In Alkohol ist sie leicht löslich, mit Wasserdämpfen nicht flüchtig. Schmelzpunkt 156,5°. Ihre *Salze* sind in Krystallform und Löslichkeit denen der Phenoxacetsäure sehr ähnlich; die der schweren Metalle sind relativ schwerer löslich und schmelzen nicht. *Natronsalz* $C_8H_6(NO_2)CO_3Na + H_2O$ (bei 100° wasserfrei); gelbe, glänzende, leicht lösliche Krystallschuppen. *Barytsalz* $[C_8H_6(NO_2)O_3]_2Ba + H_2O$ (bei 150° wasserfrei); schwach gelbe, sehr feine, glänzende, zu Gruppen vereinigte Nadeln (aus sehr verdünnter Lösung einmal in schön rothen, harten quadratischen Prismen). *Kalksalz*; dem Barytsalz sehr ähnlich. *Kupfersalz* $2[C_8H_6(NO_2)O_3]_2Cu + 5H_2O$ (bei 150° wasserfrei); voluminöser, bläulichweifser Niederschlag, aus viel heifsem Wasser in fettglänzenden, breiten, äufserst dünnen Prismen von smaragdgrüner Farbe krystallisirend. Das *Silbersalz* ist ein weifser Niederschlag, schwer löslich in Wasser und leicht zersetzlich, das *Zinnoxydulsalz* bildet glänzende, in heifsem Wasser leicht lösliche, rhombische Blättchen, das *Eisenoxydsalz* eine gelbe, in heifsem Wasser schmelzende, wenig darin lösliche Fällung. Wird *o-Nitrophenoxacetsäure* mit heifser salzs. Zinnchlorürlösung reducirt, so erstarrt die Flüssigkeit beim Erkalten zu einem aus mikroskopischen Krystallnadeln bestehenden Brei. Die entstandene Verbindung ist ein dem Oxindol entsprechendes *o-Amidophenoxacetsäureanhydrid* $C_8H_7NO_2$. Man reinigt es am besten durch Umkrystallisiren aus 30 procentigem Alkohol. In kaltem Wasser ist es unlöslich, sehr schwer in heifsem, aus dem es sich wie oben beschrieben ausscheidet. In kaltem 90 procentigem Alkohol ist es wenig löslich, in heifsem leicht. Aus absolutem Alkohol krystallisirt es in längeren Nadeln. Der Körper schmilzt bei 143 bis 144° und sublimirt schon bei niedriger Temperatur in glänzenden Blättchen. Er ist indifferent, wird zwar von fixen Alkalien (nicht von Ammoniak) gelöst, aber durch Kohlensäure wieder ausgeschieden; er geht auch durch Kochen mit concentrirter Kalilauge nicht in die entsprechende Säure über. In

concentrirter Schwefelsäure löst sich das Anhydrid und wird durch Wasser wieder ausgeschieden. — *p-Nitrophenoxacetsäure* wird aus p-Nitrophenol wie die Orthosäure dargestellt. Sie krystallisirt aus heifsem Wasser in mikroskopischen rhombischen oder monoklinen Blättchen, ist in Wasser und Aether schwer, in heifsem Alkohol leichter löslich, jedoch viel schwerer als p-Nitrophenol. Schmelzpunkt 183°. *Natronsalz* $CH_2(OC_6H_4.NO_2)COONa + 3H_2O$ (bei 100° wasserfrei); schwach gelbe, äufserst zarte, in Wasser leicht lösliche Nadeln. *Barytsalz* $[CH_2(OC_6H_4.NO_2)COO]_2Ba + 10H_2O$; citronengelbe Krystallschuppen, die bei 100° schmelzen, aber erst bei 150° wasserfrei werden, leichter löslich als das Salz der Orthosäure. *Kalksalz*; grofse, röthlichgelbe Krystallschuppen. *Kupfersalz*; ein hellblauer Niederschlag, welcher aus viel heifsem Wasser in zarten himmelblauen Nadeln $[CH_2(OC_6H_4.NO_2)COO]_2Cu + 10H_2O$ krystallisirt. Dieselben werden bei 150° hellgrün und wasserfrei. Das *Zinnoxydulsalz* ist ein weifser krystallinischer, in heifsem Wasser leicht löslicher, das *Eisenoxydsalz* ein gelber, in heifsem Wasser schmelzender, darin schwer löslicher Niederschlag. Das *Silbersalz*, ein voluminöser schwerlöslicher Niederschlag, krystallisirt in feinen weifsen Nadeln, die sich am Lichte bräunen. — Durch Reduction der p-Nitrosäure wurde kein bestimmter Körper erhalten. — Durch Einwirkung von Bromwasser auf eine heifse wässerige Lösung von Phenoxacetsäure erhielt Fritzsche ein Gemenge mehrerer (isomerer?) Körper (vgl. Giacosa im folgenden Artikel), durch Einwirkung von Brom auf eine Lösung der Säure in Schwefelkohlenstoff *Monobromphenoxacetsäure* $C_8H_7BrO_3$. Dieselbe wurde aus dieser Lösung in glänzenden rhombischen Blättchen, aus heifsem Wasser in weifsen Knötchen erhalten. Sie ist in Wasser sehr schwer, in Alkohol, selbst verdünntem, sehr leicht löslich. Sie schmilzt bei 153 bis 154° und erstarrt bei 146 bis 145°. Ihre Alkalisalze sind in Wasser leicht löslich (schwerer als die der Phenoxacetsäure), die der alkalischen Erden schwer, noch schwerer die der schweren Metalle. *Natronsalz* $CH_2(OC_6H_4Br)COONa + 2H_2O$ (bei 100° wasserfrei); kleine Nadeln, bisweilen längere Prismen. *Baryt-*

salz $(C_8H_6BrO_3)_2Ba + 3H_2O$; aus glänzenden grofsen Schuppen bestehender Niederschlag, aus heifsem Wasser in langen verfilzten Nadeln krystallisirend. Wird bei 150° wasserfrei. *Kupfersalz*; schwer löslicher hellblauer Niederschlag, in gut ausgebildeten Prismen krystallisirend. *Eisenoxydsalz*; hellgelber, schwer löslicher, in siedendem Wasser schmelzender Niederschlag. *Zinnoxydulsalz*; krystallisirt aus viel heifsem Wasser in rhombischen Täfelchen. Der *Aethyläther* entsteht schon beim Lösen der Säure in Alkohol, aus welchem er in rhombischen Tafeln krystallisirt. Schmelzpunkt 59°, Erstarrungspunkt 28°. Er wird erst durch längeres Kochen mit Alkalien verseift (das Brom bleibt dabei intact).

P. Giacosa (1) stellte *Phenoxacetsäure* (welche Er Phenolglycolsäure nennt) dar durch Schmelzen gleicher Mol. Phenol und Monochloressigsäure und allmählichen Zusatz unter Umrühren von 4 Thl. Natronlauge (spec. Gewicht 1,3) auf je 1 Thl. Phenol; es findet eine heftige Reaction statt und man erhält einen Krystallbrei von phenoxacets. Natron, den man durch Absaugen und Pressen von der Mutterlauge befreit. *Monobromphenoxacetsäure* $C_6H_4BrO\text{-}CH_2 . CO_2H$ wurde durch Zusatz von Bromwasser zu der wässerigen Lösung der Säure bis zur Gelbfärbung als weifser krystallinischer Niederschlag erhalten. Aus 1 Mol. Pyrogallol und 3 Mol. Phenol wird in analoger Weise die *Pyrogallotriglycolsäure* $C_{12}H_{12}O_9 = C_6H_3(OCH_2 . COOH)_3$ erhalten:



$$C_6H_3(ONa)_3 + 3\,CH_2Cl . COONa = C_6H_3(OCH_2 . COONa)_3 + 3\,NaCl.$$

Sie ist in heifsem Wasser sehr leicht löslich und krystallisirt daraus in langen, weifsen, rhombischen Nadeln. Bei 14,5° löst sie sich in 75,5 Thl. Wasser. Schmelzpunkt 198°. Die Säure ist dreibasisch. Wird sie in überschüssiger Kalilauge gelöst und Alkohol zugesetzt, so krystallisirt das *Kalisalz* $C_{12}H_9O_9K_3$ in weifsen Nadeln aus, die in Wasser zerfliefslich, in absolutem Alkohol unlöslich sind. Ein *saures Kalisalz* $C_{12}H_{11}O_9K + H_2O$

(1) J. pr. Chem. [2] 19, 396; Gazz. chim. ital. 9, 471.

fällt aus der Lösung des vorigen bei Zusatz von Essigsäure als krystallinischer Niederschlag. Es wird erst bei 110° wasserfrei.

L. Claisen (1) theilte Näheres (2) über das *Benzoylcyanid* und die *Phenylglyoxylsäure* mit. Das Benzoylcyanid wird bei langsamem Erkalten in schönen wasserklaren, oft zollgrofsen Krystallen des monoklinen Systems erhalten; nach Bodewig ist das Axenverhältnifs a : b : c = 2,6565 : 1 : 2,8403; β = 60°51′. Formen q = + P∞ (101), c = 0P(001), a = ∞P∞(100), p = ∞P(110). Winkel a : p = 66°41′, a : c = 60°51′, q : c = 62°50′. Krystalle langprismatisch, tafelförmig nach a, stets Zwillinge nach a. Ebene der optischen Axen die Symmetrieebene. Phosphorpentachlorid wirkt nach Versuchen von Claisen und Antweiler lebhaft auf das Cyanid ein, unter Bildung von *Phenyldichloracetonitril* $C_6H_5 . CCl_2 . CN$, einer farblosen, bei 223 bis 234° unzersetzt siedenden Flüssigkeit von eigenthümlichem Geruch; Kalilauge liefert damit Kaliumcyanid, -chlorid und -benzoat. Schwefelsäure zersetzt das Benzoylcyanid beim Erwärmen in Benzoësäure und ein Gemisch aus Kohlenoxyd (3/4) und Kohlensäure (1/4). Die *Salze der Phenylglyoxylsäure* sind in Wasser löslich, schwer löslich ist nur das Baryum-, Silber-, Blei- und Quecksilberoxydulsalz. Das *Kaliumsalz* wird bei langsamem Verdunsten der wässerigen Lösung in grofsen, dünnen, durchsichtigen, quadratischen Tafeln mit 1 Mol. H_2O erhalten, welches schon im Exsiccator entweicht. Das *Natriumsalz* $C_8H_5O_3Na$ krystallisirt aus wässeriger Lösung in kleinen Prismen, die sich auch in kaltem Alkohol ziemlich leicht lösen. *Ammoniumsalz* $C_8H_5O_3 . NH_4$; breite, am Lichte sich gelb färbende, auch in Alkohol leicht lösliche Blätter. *Calciumsalz* $(C_8H_5O_3)_2Ca + H_2O$ (bei 150 bis 160° wasserfrei); weifse, concentrisch gehäufte flache Prismen, welche sich, einmal ausgeschieden, nicht leicht wieder lösen. *Strontiumsalz* $(C_8H_5O_3)_2Sr + H_2O$ (über Schwefelsäure wasserfrei); halbkugelig vereinigte flache Prismen oder Blättchen, in Wasser mäfsig löslich. *Baryumsalz* $(C_8H_5O_3)_2Ba$;

(1) Ber. 1879, 626, 1505. — (2) JB. f. 1877, 761.

scheidet sich aus heifser wässeriger Lösung in flachen, meist concentrisch gruppirten Prismen ab, die sich in kaltem Wasser sehr schwer, nicht in Alkohol lösen. *Kupfersalz* $(C_8H_5O_3)_2Cu$; kleine, grüne, meist tafelförmige Krystalle, in Wasser leicht löslich. *Zinksalz* $(C_8H_5O_3)_2Zn + 2H_2O$ (bei 100° wasserfrei); kleine, zu Warzen vereinigte, schwach gelbe, leicht lösliche Prismen. *Bleisalz* $(C_8H_5O_3)_2Pb$; wird beim Erkalten der siedendheifsen Lösung in weifsen seideglänzenden Warzen erhalten. Phenylglyoxyls. Alkali giebt mit Ferrosulfat eine röthlichviolette Färbung, mit Ferrichlorid einen hellbraungelben, beim Erhitzen sich lösenden Niederschlag, mit Mercuronitrat einen weifsen Niederschlag, der aus kochendem Wasser in flachen farblosen Prismen krystallisirt. Die *Aether* der Phenylglyoxylsäure können direct aus dem Benzoylcyanid erhalten werden durch Lösen in den Alkoholen, Abkühlen in einer Kältemischung und Einleiten von Salzsäuregas. Sie sind angenehm riechende Flüssigkeiten, schwerer als Wasser und darin unlöslich. Nur der Methyl- und Aethyläther sind bei gewöhnlichem Druck ohne Zersetzung destillirbar. *Methyläther* $C_6H_5CO . COOCH_3$, Siedepunkt 246 bis 248°. *Aethyläther* $C_6H_5 . CO . COOC_2H_5$, Siedepunkt 256 bis 257°, spec. Gewicht 1,1210 bei 17,5°. *Normalpropyläther* $C_6H_5 . CO . COOC_3H_7$, siedet unter 60 mm Druck bei 174°. *Isobutyläther* $C_6H_5 . CO . COOC_4H_9$, siedet unter 38 mm Druck bei 170 bis 174°. *Amyläther* $C_6H_5 . CO . COOC_5H_{11}$, siedet unter 40 mm Druck bei 179 bis 182°. Alle geben mit Natriumdisulfit krystallinische Verbindungen, die drei ersten sogleich, die andern nach längerem Stehen. Der Aethyläther reagirt lebhaft mit Phosphorpentachlorid unter Bildung von *Phenyldichloressigsäureäther* $C_6H_5 . CCl_2 . COOC_2H_5$, einer bei 263 bis 266° siedenden, angenehm riechenden, in Wasser untersinkenden Flüssigkeit. Alkoholisches Kali verseift dieselbe fast momentan, jedoch bleibt das *phenyldichloressigs. Kali* gelöst und wird erst beim Verdunsten des Alkohols in prismatischen Krystallen erhalten. Dasselbe ist in Alkohol sehr leicht löslich und wird auch durch Aether aus dieser Lösung nur theilweise, vollständiger durch Petroleumäther gefällt. Die freie *Phenyldichloressigsäure* C_6H_5.

CCl_3.COOH (1) ist eine krystallinische, sehr zerfließliche, in Wasser, Alkohol und Aether außerordentlich lösliche Masse. Sie schmilzt bei etwa 50 bis 55°. — Die *Phenylglyoxylsäure* erleidet selbst bei stundenlangem Kochen ihrer wässerigen Lösung keine Veränderung. Concentrirte Schwefelsäure spaltet sie bei gelindem Erwärmen, concentrirte Salzsäure bei 150° glatt in Benzoësäure und Kohlenoxyd nebst Spuren von Kohlensäure. Gegen Oxydationsmittel ist sie relativ beständig, verdünnte siedende Salpetersäure führt sie allmählich in Benzoësäure über. Bromdämpfe zersetzen das trockene Silbersalz unter Bildung von Bromsilber; wässeriger Aether zieht dann Benzoësäure aus. Eine Lösung der Säure in Benzol färbt sich mit concentrirter Schwefelsäure anfänglich tiefroth, später blauviolett; auf Zusatz von Wasser geht der Farbstoff mit intensiv carmoisinrother Farbe in die Benzolschicht. Ganz ähnlich verhalten sich die Aether und Amide der Säure sowie auch das Benzoylcyanid. *m-Nitrophenylglyoxylsäure* liefert eine schön carmoisinrothe, *o-Nitrobenzoylcyanid* eine blaugrüne Färbung (ähnlich der mit Isatin entstehenden). — Bezüglich der *Amide der Phenylglyoxylsäure* hat die nähere Untersuchung (2) gezeigt, daſs das β-Amid ein *Hydrat* $C_8H_7NO_2 + H_2O$ ist, welches das Krystallwasser im Exsiccator, bei 50 bis 60°, durch Lösen in kochendem Wasser oder kaltem Alkohol verliert. Dagegen läſst es sich aus mäſsig erwärmtem Wasser ohne Veränderung umkrystallisiren (3). Das γ-Amid schmilzt bei 134 bis 135°, die wieder erstarrte Masse jedoch bei 80 bis 90°, so daſs Umwandlung in das α-Amid anzunehmen ist; dieselbe tritt auch bei längerem Kochen mit Wasser ein: aus der Lösung krystallisirt nur α-Amid.

Shadwell (4) hat die *o-Nitrophenylglyoxylsäure* dargestellt. Aus dem (aus dem Amid erhaltenen) Kalisalz scheidet sie sich auf Salzsäurezusatz als schwachgelbes, bald krystallinisch er-

(1) Wahrscheinlich identisch mit der Säure von Radziszewski, JB. f. 1869, 571. — (2) Ber. 1879, 632. — (3) Bemerkenswerth ist, daſs das α-Amid selbst aus kalt verdunstenden wässerigen Lösungen niemals sich als Hydrat abscheidet. — (4) Claisen, Ber. 1879, 1945, Anm. 1.

starrendes Oel aus. Mäfsig warmes Wasser scheint sie in jedem Verhältnifs zu lösen; die Lösung scheidet sie oft erst nach längerem Stehen in langen haarfeinen glänzenden Prismen wieder aus. Die gefällte oder aus Wasser krystallisirte Säure enthält Krystallwasser und schmilzt bei 46 bis 47°; bei längerem Stehen im Exsiccator wird sie wasserfrei und schmilzt dann unter Zersetzung bei 122 bis 123°.

L. Claisen und C. M. Thompson (1) beschreiben die *m-Nitro-* und *m-Amidophenylglyoxylsäure*. *m-Nitrobenzoylchlorid* wird durch Wechselwirkung von m-Nitrobenzoësäure und PCl_5 und Destillation im luftverdünnten Raume als fast weifse krystallinische Masse (aus prachtvollen, diamantglänzenden, anscheinend rhombischen Pyramiden bestehend) gewonnen, welche bei 33 bis 34° schmilzt und unter 50 bis 55 mm Druck bei 183 bis 184° siedet. Durch Destillation desselben unter vermindertem Druck über Cyansilber erhält man *m-Nitrobenzoylcyanid* $C_6H_4(NO_2)CO.CN$, eine dickliche, hellgelbe Flüssigkeit, die unter 142 bis 144 mm Druck bei 230 bis 231,5° übergeht und auch bei — 17° nicht fest wird. Es ist schwerer als Wasser und darin unlöslich, mischbar mit Alkohol, Aether und Benzol, löslich in concentrirter Kalilauge unter Bildung von nitrobenzoës. Salz und Cyankalium. Bei 12stündiger Berührung mit rauchender Salzsäure verwandelt es sich in eine compacte Krystallmasse des *Ketonsäureamids* $C_6H_4(NO_2)CO.CONH_2$, welches man von etwas beigemischter Nitrobenzoësäure durch Lösen in kalter verdünnter Kalilauge und Ausfällen mit Kohlensäure befreit. Es krystallisirt aus siedendem Wasser in flachen, bei 151 bis 152° schmelzenden Prismen, die sich kaum in kaltem Wasser, mäfsig in Aether, leichter in Alkohol, Chloroform, Benzol und siedendem Wasser lösen. Zur Darstellung der *m-Nitrophenylglyoxylsäure* $C_6H_4(NO_2)CO.COOH$ wird das Amid mit Alkali erwärmt, dann mit Salzsäure und Aether behandelt. Sie bildet anfangs einen Syrup, der allmählich zu einer aus kurzen Prismen bestehenden Masse erstarrt. Die Säure ist in Wasser, Alkohol

(1) Ber. 1879, 1942.

und Aether leicht löslich, sie erweicht gegen 65° und schmilzt bei 77 bis 78°. Ihre Salze besitzen ziemlich dieselbe Löslichkeit wie die der Phenylglyoxylsäure; sie werden ebenfalls durch Essigsäure nicht zerlegt. Das *Kalisalz* krystallisirt aus siedendem Alkohol in kleinen flachen Prismen. *Baryumsalz* $(C_8H_4NO_5)_2Ba + H_2O$ (bei 100° wasserfrei) scheidet sich aus siedendem Wasser in warzig gruppirten Prismen ab. *Silbersalz* $C_8H_4NO_5Ag$; weißer käsiger Niederschlag, aus heißem Wasser in kleinen Warzen krystallisirend. Der *Aethyläther* $C_8H_4NO_5 . C_2H_5$ entsteht neben dem Amid beim Behandeln einer alkoholischen Lösung des Cyanids mit Salzsäuregas und bildet ein dickes Oel. — *m-Amidophenylglyoxylsäure (m-Isatinsäure)* $C_6H_4(NH_2) . CO . COOH$ wurde durch Behandlung der alkalischen Lösung der Nitrosäure mit Eisenvitriol, Einengen des Filtrats vom Eisenoxyd und successives Ausfällen mit Salzsäure dargestellt (Essigsäure zerlegt ihre Salze nicht). Sie krystallisirt aus heißem Wasser in glänzenden Prismen und Nadeln, in Alkohol, Aether, Benzol und Chloroform ist sie fast unlöslich. Ihr *Baryumsalz* ist in kaltem Wasser ziemlich leicht, in heißem in jedem Verhältniß löslich. Das *Silbersalz* $C_8H_6NO_3Ag$ ist ein schwach gelblicher, anfangs käsiger Niederschlag, der sich unter der Flüssigkeit in ein dichtes krystallinisches Pulver verwandelt. Das *Chlorhydrat* bildet leicht lösliche, concentrisch gruppirte flache Prismen. Mit Benzol und Schwefelsäure färbt sich auch die Metaisatinsäure intensiv dunkelroth, später blauviolett.

F. Tiemann und L. Landshoff (1) haben im Anschluß an die Untersuchungen von Tiemann und K. Reimer (2) über *Aldehydooxybenzoësäuren* nun auch die *m-Oxybenzoësäure* der Einwirkung des Chloroforms in alkalischer Lösung unterworfen und hierbei zwei isomere *Aldehydo-m-oxybenzoësäuren* erhalten. Die eine ist als *o-Aldehydometoxybenzoësäure* $C_6H_3(OH)_{[3]}(COH)_{[4]}(COOH)_{[1]}$ anzusehen, weil sie bei der Oxydation *Oxyterephtalsäure* (3) liefert. Sie krystallisirt aus heißer Lösung in weißen

(1) Ber. 1879, 1334. — (2) JB. f. 1876, 583. — (3) Burkhardt, JB. f. 1877, 768.

Nadeln, ist selbst in heifsem Wasser nur schwierig, leicht in Alkohol und Aether löslich. Sie sintert gegen 220° und schmilzt bei 234°. Durch Natronlauge wird sie tief gelb gefärbt, die wässerige Lösung giebt mit Eisenchlorid eine violette Färbung. Die neutralen *Baryum-* und *Calciumsalze* sind in Wasser leicht löslich. Eine ammoniakalische Lösung der Säure giebt mit Baryum- resp. Calciumchlorid einen körnigen resp. flockigen Niederschlag eines *basischen* Salzes. Aus der Lösung des neutralen Ammoniaksalzes fällt durch Silbernitrat das *Silbersalz* $C_8H_5AgO_4$. — Die andere Säure ist wahrscheinlich *p-Aldehydometoxybenzoësäure*, doch konnte weder sie selbst (eine syrupöse Flüssigkeit) noch die daraus durch Oxydation entstehende *Oxy-o-phtalsäure* (1) in ganz reinem Zustande erhalten werden.

O. Miller (2) erhielt durch trockene Destillation von *phtals. Kalk* Benzol, Benzophenon, eine krystallisirbare Verbindung vom Schmelzpunkt 145,5 bis 146°, welche scheinbar mit Hemilian's (3) *Diphenylenphenylmethan* identisch ist, und eine bei 243 bis 244° schmelzende Substanz, welche dieselben Eigenschaften besafs, wie der von Thörner und Zincke (4) durch Einwirkung von Natronkalk auf α-Benzpinakon erhaltene Kohlenwasserstoff $C_{13}H_{10}$.

Nach F. Beilstein und A. Kurbatoff (5) wird Nitronaphtalin in essigs. Lösung durch Chromsäure zu *Nitrophtalsäure* (Schmelzpunkt 212°) und deren *Aldehyd* (Schmelzpunkt 135°) oxydirt (6). Die Nitrophtalsäure wird durch Bromwasserstoff in Kohlensäure, Di- und Tribrombenzoësäure zersetzt, während Jodwasserstoff sie in m-Amidobenzoësäure überführt.

E. Ador und Fr. Meier (7) erhielten durch Einleiten von $COCl_2$ in m-Xylol, das mit überschüssigem Al_2Cl_6 versetzt war und von Zeit zu Zeit auf 100° erhitzt wurde, und Eingiefsen

(1) Schall, dieser JB. S. 689. — (2) Ber. 1879, 1489 (Corresp.). — (3) JB. f. 1878, 403. — (4) JB. f. 1878, 635. — (5) Ber. 1879, 688 (Corresp.); Bull. soc. chim. [2] **31**, 200 (Corresp.). — (6) In der französischen Quelle ist 135° als Schmelzpunkt der Nitrophtalsäure angegeben, der Aldehyd nicht erwähnt. — (7) Ber. 1879, 1968; Arch. ph. nat. [3] **2**, 305.

des Productes in Wasser die bei 126° schmelzende 1, 2, 4 *Xylylsäure*. Dieselbe siedete bei 267° unter 727 mm Druck. Das Ba-, Ca-, NH_4- und Ag-Salz werden beschrieben. Das *Xylylsäurechlorid* $C_6H_3(CH_3)_2COCl$ kann durch Abkühlung in Nadeln erhalten werden. Es schmilzt bei 25,5° und siedet bei 234 bis 236°. Das *Amid* $C_6H_3(CH_3)_2CONH_2$ krystallisirt aus heifsem Wasser in fächerförmig vereinigten Nadeln. Schmelzpunkt 181°. Es verbindet sich mit Säuren. Das *Anilid* $C_6H_3(CH_3)_2CO.NHC_6H_5$ wird aus Alkohol in kurzen, zu Büscheln vereinigten Krystallen erhalten, die bei 138,5° schmelzen.

Nach O. Jacobsen (1) bildet sich bei der Oxydation von Mesitylensulfamid $C_6H_2(CH_3)_3SO_2.NH_2$ mit Chromsäure nicht, wie Hall und Remsen (2) meinen, p-, sondern *o-Sulfaminmesitylensäure*, bei der Oxydation mittelst Kaliumpermanganat ein Gemenge beider Säuren. Die reine Orthosäure $C_6H_2(CO_2H)_{[1]}[CH_3]_{[3]}(CH_3)_{[5]}(SO_2NH_2)_{[2]}$ schmilzt bei 259° (corrigirt 263°). Das *Baryumsalz* krystallisirt mit 3 Mol. H_2O in grofsen halbkugeligen Gruppen seideglänzender Nadeln; 100 Thl. Wasser lösen bei 0° 3,27 Thl., bei 20 bis 22° 14 Thl. des krystallisirten Salzes. Das *Kupfersalz* enthält ebenfalls $3H_2O$ und ist in kaltem Wasser ziemlich schwer löslich; die heifse Lösung erstarrt beim Erkalten zu einer aus hellblauen glänzenden Nädelchen bestehenden weichen Krystallmasse. Das entwässerte Salz ist dunkelgrün und löst sich in Kalilauge mit dunkelblauer Farbe. Die *p-Sulfaminmesitylensäure* $C_6H_2(CO_2H)_{[1]}(CH_3)_{[3]}(CH_3)_{[5]}(SO_2.NH_2)_{[4]}$ ist in kaltem Wasser sehr schwer, in heifsem viel leichter löslich als die Orthosäure. Aus letzterem krystallisirt sie in langen feinen wasserfreien Nadeln. In Alkohol und Aether ist sie sehr leicht, in Chloroform (wie auch die Orthosäure) sehr wenig löslich. Sie schmilzt unter beginnender Zersetzung bei 276° (corrigirt) und erstarrt zu einer amorphen, niedriger schmelzenden Masse. Ihr *Baryumsalz* krystallisirt mit 2 Mol. Wasser in langen, sternförmig vereinigten Nadeln.

(1) Ber. 1879, 604. — (2) JB. f. 1877, 857.

100 Thl. Wasser lösen bei 0° 2,05 Thl. krystallisirtes Salz, in der Wärme sehr viel mehr. Das *Kupfersalz* ist selbst in heifsem Wasser nur wenig löslich und krystallisirt daraus in sehr kleinen, harten, monoklinen Prismen von lebhaft ultramarinblauer Farbe. Es enthält 1 Mol. Wasser; das entwässerte Salz ist hell blaugrün und wird durch Kalilauge zersetzt. — Beim Erhitzen mit concentrirter Salzsäure auf 200° geben beide Sulfaminsäuren *Mesitylensäure*. Bei gelindem Schmelzen mit Kalihydrat giebt die o-Sulfaminsäure keine Oxysäure, sondern Mesitylensäure (1), die p-Sulfaminsäure dagegen die bisher unbekannte *p-Oxymesitylensäure* $C_6H_2(CO_2H)_{[1]}CH_3)_{[3]}(CH_3)_{[5]}(OH)_{[4]}$ (2). Dieselbe entsteht auch durch Zersetzung der β-Amidomesitylensäure (3) mit salpetriger Säure. Sie ist mit Wasserdämpfen nicht flüchtig und wird daher zur Reinigung zunächst in den mit Wasser leicht flüchtigen Methyl- oder Aethyläther übergeführt. Alkohol und Aether lösen die Säure leicht, Chloroform fast nicht. In kaltem Wasser ist sie fast unlöslich, in heifsem schwer löslich; die Lösungen geben mit Eisenchlorid keine Färbung. Aus der heifs gesättigten Lösung krystallisirt sie bei langsamem Erkalten in bis 10 cm langen haarfeinen Nadeln, aus weingeistiger Lösung in kürzeren compacteren Nadeln. Sie ist wasserfrei. Sie schmilzt bei 223° (corrigirt), erstarrt wieder krystallinisch und ist sublimirbar. Mit concentrirter Salzsäure spaltet sie sich bei 200° schnell und vollständig in Kohlensäure und festes 1, 2, 3 *m-Xylenol* (4). Das *Baryumsalz* ist in heifsem Wasser sehr leicht, in kaltem mäfsig löslich und krystallisirt in dünnen glasglänzenden wasserfreien Prismen. Es zersetzt sich bei 150° noch nicht. Die Lösung des neutralen Ammoniaksalzes giebt folgende Reactionen. *Eisenchlorid :* braune Fällung, im Ueberschufs mit dunkelbrauner Farbe löslich. *Zinksulfat :* in der Kälte keine

(1) Mit Natronhydrat tritt die Zersetzung erst in höherer Temperatur ein und unter gleichzeitiger Bildung des bei 137° schmelzenden 1, 3, 4 *m-Xylolsulfamids* (JB. f. 1878, 851, wo dasselbe jedoch als 1, 2, 4 Derivat bezeichnet ist). — (2) Ueber o-Oxymesitylensäure siehe diesen JB. : Sulfosäuren. - (3) JB. f. 1878, 797. — (4) JB. f. 1879, 580.

Fällung; die Lösung trübt sich beim Erhitzen und wird in der Kälte wieder klar. *Kupfersulfat :* hellgrüner flockiger Niederschlag, in heifsem Wasser ziemlich reichlich löslich, beim Erkalten als krystallinisches Pulver sich abscheidend. *Bleinitrat :* weifse Fällung, löslich in Essigsäure, sowie in viel heifsem Wasser, beim Erkalten kleine Nadeln bildend. *Silbernitrat :* flockiger Niederschlag, in der Hitze leicht löslich, beim Erkalten in Nadeln krystallisirend. Der *Methyläther* scheidet sich aus warmem Wasser in sehr langen biegsamen, bei 130° schmelzenden Nadeln aus. Der *Aethyläther* krystallisirt aus verdünntem Weingeist in langen feinen Nadeln vom Schmelzpunkt 113°.

p-Nitrophenylpropionsäureäthyläther krystallisirt nach K. Haushofer (1) im rhombischen System. a : b : c = 0,5176 : 1 : 0,9982. Flächen : a = $\infty\bar{P}\infty$ (100), p = ∞P (110), c = 0 P (001), b = $\infty\breve{P}\infty$(010), d = $\breve{P}\infty$ (011), q = $\infty\bar{P}2$(210). Entweder kurz säulenförmige Combinationen von a, b, c, p, d, oder tafelförmige von a, b, c, q; c in der Regel trichterförmig vertieft. Winkel p : b = 62°38′, d : b = 45°3′. Ziemlich vollkommen spaltbar nach c. Die Ebene der optischen Axen liegt in b, erste Mittellinie ist c; durch c ist bei sehr dünnen Blättchen das Lemniscatensystem sichtbar. Axenwinkel klein.

S. Gabriel und J. Zimmermann (2) stellten durch Eintragen von Hydrozimmtsäure in 5 Thl. fast siedender rother rauchender Salpetersäure *Dinitrohydrozimmtsäure* $C_6H_3(NO_2)_2CH_2$-CH_2-COOH dar. Dieselbe krystallisirt aus siedendem Wasser in schwach gelblichen langen derben Nadeln oder kurzen dicken Prismen vom Schmelzpunkt 126,5°. Sie ist in Alkohol, Aether und Eisessig löslich, weniger in warmem Benzol und Chloroform, nicht in CS_2. Das *Silbersalz* ist farblos, aus viel heifsem Wasser krystallisirbar. Der *Aethyläther* bildet lange seideglänzende Nadeln vom Schmelzpunkt 32°. Schwefelammonium führt die Säure in *Amidonitrohydrozimmtsäure* $C_6H_3(NO_2)(NH_2)C_2H_4$. COOH über, flache, orangerothe, bei 137 bis 139° schmelzende

(1) Zeitschr. Kryst. 3, 74. — (2) Ber. 1879, 600.

Nadeln, welche sich ziemlich leicht in warmem Alkohol, Eisessig und Aether, schwer in Chloroform und Benzol, nicht in CS_2 lösen; Zinn und Salzsäure in *Amidohydrocarbostyril* $C_6H_3(NH_2)\langle{}^{NH}_{C_2H_4CO}\rangle$, farblose Nadeln oder Prismen, welche bei 211° schmelzen und sich leicht in kochendem Wasser, warmem Alkohol und Eisessig, weniger in Aether, Chloroform und Benzol, nicht in CS_2 lösen. Die o-Stellung der einen Nitrogruppe in der Dinitrohydrozimmtsäure ist hiernach sehr wahrscheinlich; dafs die andere in der p-Stellung steht folgt daraus, dafs beim Nitriren der p-Nitrohydrozimmtsäure dieselbe Dinitrosäure entsteht, welche demnach als *p-o-Dinitrohydrozimmtsäure* zu bezeichnen ist. In der Amidonitrosäure befindet sich die Amidogruppe wahrscheinlich in der p-Stellung, weil sie kein inneres Anhydrid liefert, sie ist also $C_6H_3(NO_2)_{[2]}(NH_2)_{[4]}(C_2H_4 . COOH)_{[1]}$. Das Amidohydrocarbostyril giebt mit Salzsäure ein in Nadeln krystallisirendes *Chlorhydrat* $C_9H_{10}N_2O . HCl$, sowie ein in gelben Blättchen krystallisirendes Platinsalz. Fügt man zu einer Lösung von Amidohydrocarbostyril in warmem Eisessig Brom, so lange dessen Färbung verschwindet und giefst das Product sammt der entstandenen Fällung in das mehrfache Volum siedenden Wassers, so scheiden sich beim Erkalten lange flache, bei 179° schmelzende Nadeln von *Dibromamidohydrocarbostyril* $C_9H_8Br_2N_2O$ aus. Aus dem Filtrat fällt Natronlauge krystallinisches, bei 218 bis 219° schmelzendes *Monobromamidohydrocarbostyril* $C_9H_9BrN_2O$.

Phenylmonobrompropionsäure (1) vom Schmelzpunkt 137,5° krystallisirt nach C. Bodewig (2) im monoklinen System. $a : b : c = 1,3613 : 1 : 1,5962$, $\beta = 69^\circ 14'$. Formen : $c = 0P(101)$, $r = -\frac{1}{2}P\infty(102)$, $l = P\infty(001)$, $o = +P(\bar{1}11)$, $p = \infty P(110)$, $a = \infty P\infty(100)$. Von prismatischem Habitus. Direct bei der Darstellung aus Eisessig gewonnen stets in nicht mefsbaren Zwillingen. Durch Umkrystallisiren aus Chloroform theils ein-

(1) Von Anschütz und Kinnicutt (vgl. JB. f. 1878, 798) durch Einwirkung von HBr in Eisessig auf Zimmtsäureäther erhalten. — (2) Zeitschr. Kryst. 3, 390.

fache Krystalle, theils Zwillinge nach a. Winkel p : p = 76°23′, p : o = 30°12′, o : o = 100°21,5′. Vollkommen spaltbar nach a. Durch dieselbe Fläche beobachtet man die optischen Axen senkrecht zu ∞P∞ dispergirt. *Phenyldibrompropionsäure* (Schmelzpunkt 196°) krystallisirt monoklin. a : b : c = 0,2392 : 1 : 0,3469; β = 78°38′. Formen : m = + P(1̄11), o = — P(111), c = 0P(001), b = ∞P∞(010). Aus Chloroform bei raschem Erkalten stets in Zwillingen nach c, bei langsamem Verdunsten in einfachen Krystallen. Tafelförmig nach b; ziemlich spaltbar nach b. Winkel o : o = 20°8′, c : o = 48°41′, c : m = 63°59′. Optische Axenebene senkrecht zu b, Winkel in Oel für Na-Gelb ungefähr 57,5°. Optisch positiv. *Phenyldibrompropionsäuremethyläther* krystallisirt monoklin. a : b : c = 0,9309 : 1 : 1,5168; β = 82°38′. Formen c = 0P(001), p = ∞P(110), r = —P∞(101), b = ∞P∞(010). Selten Zwillinge nach c. Winkel p : c = 84°35′, c : r = 53°12′, p : r = 50°12′. Vollkommen spaltbar nach c. Optische Axenebene ist b. Die zweite Mittellinie macht mit der Normalen auf c einen Winkel von ungefähr 9° für Na-Gelb, nach vorn geneigt. Axenwinkel nicht meſsbar. *Phenyldibrompropionsäureäthyläther* krystallisirt monoklin. a : b : c = 1,1576 : 1 : 1,6255; β = 88°40′. Formen a = ∞P∞(100), b = ∞P∞(010), o = — P3(313), u = + P3(3̄13), q = 1/3 P∞(013). Oft stark nach der a-Axe verlängert. Winkel b : o = 72°41′, b : u = 72°19′, o : u = 78°17′. Ebene der optischen Axen ist b. Die eine Mittellinie macht mit der Normalen auf a einen Winkel von etwa 10° nach oben für Gelb.

Trägt man nach E. Posen (1) *Bromhydrozimmtsäure* in concentrirtes wässeriges Ammoniak ein, das auf 0° erhalten wird, so wird die Flüssigkeit alsbald trübe und scheidet auf der Oberfläche *Styrol* aus; die davon getrennte Flüssigkeit giebt beim Verdunsten über Schwefelsäure glänzende farblose Krystalle von *Phenylamidopropionsäure* $C_9H_{11}NO_2 = C_6H_5$-CH_2-CH(NH_2)-COOH. Dieselbe ist in kaltem Wasser ziemlich schwer, in heiſsem leicht löslich, ebenso in Alkohol, dagegen in

(1) Ann. Chem. **195**, 143; **200**, 97.

Aether und Schwefelkohlenstoff fast unlöslich. Sie schmilzt bei 120 bis 121°. Die Verbindung ist ziemlich indifferent. Metallsalze bildet sie gar nicht, sie löst weder Baryumcarbonat, noch Kupferhydroxyd; die wässerige oder alkoholische Lösung giebt mit Kupferacetat auch bei Zusatz von etwas Ammoniak oder Kalilauge keine Fällung. Aus warmer verdünnter Salzsäure krystallisirt sie unverändert aus; beim Eindampfen der salzsauren Lösung auf dem Wasserbade zersetzt sie sich in Zimmtsäure und Salmiak. Giefst man aber ihre Lösung in warmer concentrirter Salzsäure in das 2- bis 3fache Volum kalter rauchender Salzsäure, so scheiden sich bald schöne, stark glänzende Prismen der *Salzsäureverbindung* $C_9H_{12}NO_2Cl$ ab, die in Wasser leicht löslich sind. Gegen verdünnte Schwefelsäure verhält sich die Phenylamidopropionsäure wie gegen verdünnte Salzsäure. Stärkere Schwefelsäure (gleiche Volume concentrirter Säure und Wasser) löst sie bei 60 bis 70° in reichlicher Menge; alsbald trübt sich jedoch die Flüssigkeit und erstarrt zu einem dicken Krystallbrei von *Phenyllactimid* (1) $C_9H_9NO = C_6H_5\text{-}C_2H_3{\genfrac{}{}{0pt}{}{\text{-NH}}{\text{-CO}}}\!\!>$, der sich auch beim Erwärmen nicht wieder löst. Dasselbe ist in kaltem Wasser fast unlöslich, in siedendem löst es sich ziemlich schwer und krystallisirt daraus in feinen, seideglänzenden Nadeln. In Alkohol, Aether und Schwefelkohlenstoff ist es leicht löslich. Schmelzpunkt 146 bis 147°.

R. Fittig und E. Erdmann (2) erhielten eine einbasische Säure $C_{17}H_{16}O_3$, indem Sie eine Lösung von *Zimmtsäure* in 4 bis 5 Thl. Eisessig mit $^1/_4$ bis $^1/_3$ ihres Volums englischer Schwefelsäure einige Stunden am Rückflufskühler kochten. Noch leichter, aber zugleich mit einem Kohlenwasserstoff $C_{16}H_{16}$, erhält man dieselbe durch mehrstündiges Kochen mit verdünnter Schwefelsäure (1 Vol. Säure + $1^1/_2$ Vol. Wasser). Sie bildet eine farblose amorphe Masse, ganz unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol, Eisessig und Aether, aber aus keinem dieser Lösungsmittel krystallisirend. Ihr Calciumsalz ist auch in sie-

(1) Preu, Lactimid, JB. f. 1865, 365. — (2) Ber. 1879, 1748.

dendem Wasser fast unlöslich. — Der Kohlenwasserstoff $C_{16}H_{16}$, eine farblose, schön blau fluorescirende Flüssigkeit, siedet bei 310 bis 312°; er ist wahrscheinlich *Distyrol* (1).

o-Nitrozimmtsäureäthyläther krystallisirt nach C. Haushofer (2) rhombisch. a : b : c = 0,5245 : 1 : 0,8651. Combination : c = 0 P (001), p = P (111), a = $\infty\bar{P}\infty$ (100), d = $\breve{P}\infty$ (011). Tafelförmig nach c, welches meistens treppenförmig vertieft ist. Winkel p : p = 49°39′ und 106°58′.

G. Mazzara (3) hat die *m-Nitrozimmtsäure* (4) durch Zinn und Salzsäure in *m-Amidozimmtsäure* übergeführt. Das Chlorhydrat $C_6H_4(CH{=}CH{-}COOH)NH_2 . HCl$ krystallisirt aus warmem Alkohol in glänzenden Nadeln. Die freie Säure scheint sehr unbeständig zu sein; ihr *Kupfersalz* fällt aus der essigsauren Lösung durch Kupferacetat als ein grüner Niederschlag. Durch Lösen des Chlorhydrats in sehr verdünnter Schwefelsäure und Behandlung mit Kaliumnitrit wurde in Folge tiefer gehender Zersetzung nur m-Oxybenzoësäure erhalten.

R. Fittig und F. Binder (5) haben Ihre (6) Untersuchung über *Additionsproducte der Zimmtsäure* ausführlich mitgetheilt. Bezüglich der Zersetzung, welche die *Dibromhydrozimmtsäure* (die Sie durch Einwirkung von Brom auf eine Lösung von Zimmtsäure in Schwefelkohlenstoff in fast theoretischer Menge und in ganz kurzer Zeit erhalten) durch siedendes Wasser erleidet, bestätigen Sie im Allgemeinen die Angaben von Schmitt (7), Erlenmeyer (8) und Glaser (9), nach welchen hierbei β-Bromstyrol, Kohlensäure und Bromphenylmilchsäure entstehen, wogegen die von Letzterem beobachtete Zimmtsäure und harzigen Producte auf Verunreinigungen des Materials zurückzuführen sind. Die Angaben Glaser's (10) über das so erhaltene *β-Bromstyrol* sind nicht correct; dasselbe siedet nicht ganz ohne Zersetzung (vielleicht in Folge einer Bei-

(1) JB. f. 1878, 385. — (2) Zeitschr. Kryst. **3**, 74. — (3) Gazz. chim. ital. **9**, 425; Ber. 1879, 2367 (Corresp.). — (4) JB. f. 1878, 798. — (5) Ann. Chem. **195**, 131. — (6) JB. f. 1877, 787. — (7) JB. f. 1863, 351. — (8) JB. f. 1864, 358. — (9) JB. f. 1867, 419. — (10) JB. f. 1870, 559.

mischung von α-Bromstyrol) bei 219 bis 221° (Quecksilber ganz im Dampf) und erstarrt in einer Kältemischung zu einer weifsen Krystallmasse, welche bei + 7° schmilzt und bei 0° wieder erstarrt. In Schwefelkohlenstoff gelöst verbindet es sich mit 1 Mol. Brom zu *Bromstyrolbromid* $C_8H_7Br_3$, welches beim Abkühlen erstarrt und aus Chloroform oder Ligroïn, worin es leicht löslich ist, in langen, farblosen, bei 37 bis 38° schmelzenden Nadeln krystallisirt.

F. Barisch (1) erhielt durch Einwirkung von alkoholischer Kalilösung aus *Zimmtsäuredibromid* ein Gemisch der beiden isomeren *Monobromzimmtsäuren* und *β-Bromstyrol* C_6H_5-$CBr{=}CH_2$, welches bei 217 bis 218° unter geringer Bromwasserstoffentwicklung siedete (2). Für die beiden Bromzimmtsäuren, welche nach dem Vorgange von Glaser theils durch die verschiedene Löslichkeit der Ammoniumsalze, theils durch fractionirte Fällung mit Salzsäure getrennt wurden, gelangt Barisch zu der Anschauung, dafs die bei 120° schmelzende (Glaser's β-Säure) als α-Monobromzimmtsäure C_6H_5-$CH{=}CBr$. COOH, die bei 131° schmelzende (Glaser's α-Säure) als β-Monobromzimmtsäure $C_6H_5CBr{=}CH$. COOH anzusehen sei. Er wies nach, dafs aus der ersteren durch weitere Einwirkung von alkoholischem Kali dieselbe *Phenylpropiolsäure* $C_6H_5 . C{\equiv}C$. COOH entsteht, wie aus der letzteren. Beide geben beim Aetherificiren ein und denselben bei 290 bis 292° siedenden Aethyläther, welcher durch Verseifung als *β-Bromzimmtsäureäther* erkannt wurde (der Aether der α-Säure erleidet also eine Umlagerung). Natrium und Kohlensäure wirkten auf eine Lösung desselben in Benzol oder Toluol nicht ein. Durch Erhitzen mit Cyankalium und Alkohol auf 150° und Kochen des Products mit Kali wurde *Phenylfumarsäure* $C_{10}H_8O_4 = C_6H_5 . C \begin{matrix} \diagup COOH \\ \diagdown CH . COOH \end{matrix}$ erhalten. Dieselbe krystallisirt aus warmem Wasser in kleinen weifsen, bei 161° schmelzenden Wärzchen. Sie ist in kaltem

(1) J. pr. Chem. [2] [illegible], 177. — (2) Vgl. Fittig und Binder, dieser JB. S. 712.

Wasser wenig, sehr leicht in warmem, in allen Verhältnissen in Alkohol und Aether löslich. Die *Alkalisalze* sind leicht löslich und schwierig krystallisirbar. Das *Baryumsalz* $C_{10}H_8O_4Ba$ bildet schuppige Blättchen und ist wie das *Calciumsalz* in Wasser leicht löslich. Das *Silbersalz* $C_{10}H_8O_4Ag_2$ wird aus dem Ammoniumsalz durch Silbernitrat als weifses amorphes, noch bei 110° unverändertes Pulver gefällt.

R. Fittig und C. Wurster (1) theilten eine Untersuchung der *Atropasäure* und *Isatropasäure* mit. Nach einer Beschreibung der Eigenschaften der *Tropasäure* wird die Darstellung der Atropasäure aus Atropin genauer angegeben. Aus 100 g Atropin wurden 44 bis 46 g Atropasäure erhalten. Die *Atropasäure* ist im Gegensatz zu Kraut's (2) Angaben unter gewöhnlichem Druck nicht ohne Zersetzung destillirbar und selbst bei 75 mm Druck (Siedepunkt 202 bis 204°) nur unter geringer Zersetzung. Dagegen ist sie mit Wasserdämpfen flüchtig, jedoch nicht vollständig, weil sie beim Kochen mit Wasser allmählich in Isatropasäure übergeht, die sich hierbei als weifses unlösliches Pulver ausscheidet. Dieselbe Umwandlung erleidet sie bei längerem Erhitzen über ihren Schmelzpunkt (106 bis 107°), wobei sie allmählich (selbst bei 140°) wieder erstarrt. Gegen rauchende Bromwasserstoffsäure verhält sie sich genau wie die Zimmtsäure; die sich abscheidende *Bromhydratropasäure* $C_9H_9BrO_2$ ist jedoch keineswegs rein und schwierig zu reinigen. Am besten löst man sie in wenig Schwefelkohlenstoff, überschichtet die Lösung mit dem doppelten Volum unter 100° siedenden Ligroïns und verhindert zu schnelle Verdunstung durch Bedecken des Glases; die Verbindung scheidet sich dann in grofsen, ringsum ausgebildeten, wasserhellen Krystallen des triklinen Systems aus, die bei 93 bis 94° schmelzen. Die Ausbeute ist nicht die Hälfte der theoretischen; neben der krystallisirten Säure bildet sich stets ein unkrystallisirbarer Syrup, welcher auch beim jedesmaligen Umkrystallisiren der Krystalle entsteht. Die Bromhydratropasäure ist in Wasser unlöslich, in Ligroïn schwer, in allen

(1) Ann. Chem. **195**, 145. — (2) JB. f. 1868, 563.

andern gewöhnlichen Lösungsmitteln sehr leicht löslich. In kalter Sodalösung löst sie sich ohne Zersetzung, beim Erwärmen findet rasch Zersetzung statt und nach 5 Minuten langem Kochen ist dieselbe vollständig. Hierbei bildet sich keine Spur eines Kohlenwasserstoffs, sondern die Säure geht zum gröfsten Theil in eine Oxysäure, die *Atrolactinsäure* über, welche nach dem Ansäuern mit Aether extrahirt wird. Dieselbe Säure wird auch aus der rohen Bromhydratropasäure gewonnen, welche sonach kein Gemenge von isomeren Säuren ist. Die Atrolactinsäure ist in kaltem Wasser leicht, in heifsem in jedem Verhältnifs löslich. Die concentrirte Lösung gesteht beim Erkalten zu einem Brei von undeutlichen Krystallen, die verdünnte scheidet gröfsere gezackte Nadeln, Spiefse oder breite Schuppen von der Formel $C_9H_{10}O_3$ + $^1/_2$ H_2O ab. Sie verlieren das Krystallwasser im Exsiccator äufserst langsam. Die bei 80 bis 85° entwässerte Säure schmilzt bei 93 bis 94°. Das *Calciumsalz* $(C_9H_9O_3)_2Ca$ + 8 H_2O (bei 140° wasserfrei) bildet in siedendem Wasser leicht, in kaltem schwerer lösliche Drusen oder Krusten. Das *Baryumsalz* $(C_9H_9O_3)_2Ba$ ist in kaltem Wasser schwer, in heifsem leichter löslich und krystallisirt daraus in kleinen, sehr harten, rosettenartigen Drusen. Es verliert das Krystallwasser erst oberhalb 200° unter gleichzeitiger Zersetzung. Das *Zinksalz* $(C_9H_9O_3)_2Zn$ + 2 H_2O ist in kaltem Wasser sehr schwer, in siedendem etwas leichter löslich und krystallisirt aus letzterem in kleinen perlmutterglänzenden Blättchen oder Nadeln, welche bei 120 bis 140° entwässert werden. — Beim Kochen mit Wasser liefert die Bromhydratropasäure dieselben Producte wie in alkalischer Lösung, jedoch tritt hierbei zugleich die Spaltung in Atropasäure und Bromwasserstoff in gröfserem Mafse als in jener Lösung ein. — In Ammoniak löst sich Bromhydratropasäure anfangs ohne Veränderung; bei langsamem Verdunsten der Lösung scheidet sich *Amidohydratropasäure* $C_9H_{11}NO_2$ in kleinen Krystallen aus. Gleichzeitig entsteht eine gröfsere oder geringere Menge Atrolactinsäure. Die Amidohydratropasäure ist in kaltem Wasser schwer, in heifsem sehr leicht löslich und krystallisirt daraus in glänzenden, bei 169,5° schmelzenden Blättern. Von verdünnter

Salzsäure wird sie nicht wesentlich leichter als von Wasser gelöst. *Dibromhydratropasäure* $C_9H_8Br_2O_2$ bildet sich leicht beim Vermischen von Schwefelkohlenstofflösungen von Brom und Atropasäure und wird durch Umkrystallisiren aus Schwefelkohlenstoff oder Chloroform, worin sie leicht löslich ist, oder Ligroïn, in welchem sie sich schwerer löst, gereinigt. Aus Schwefelkohlenstoff, der sie in der Siedehitze leicht, in der Kälte ziemlich schwer löst, krystallisirt sie in langen seideglänzenden Nadeln vom Schmelzpunkt 115 bis 116°. Durch Kochen mit Wasser zerfällt sie fast vollständig in Kohlensäure, Bromwasserstoff und *Acetophenon* (1):



$$C_9H_8Br_2O_2 + H_2O = C_8H_8O + CO_2 + 2\,HBr.$$

Dieselbe Zersetzung erleidet sie beim Erwärmen mit kohlens. Natron. Bei längerem Erhitzen mit weniger Wasser im zugeschmolzenen Rohre auf 100° bildet sich neben Acetophenon noch *Monobromatropasäure* $C_9H_7BrO_2$. Diese ist in kaltem Wasser sehr wenig, in heifsem leichter löslich. Aus der heifsen Lösung krystallisirt sie in feinen Nadeln, aus Chloroform oder Ligroïn, das sie besonders in der Wärme leicht löst, in gut ausgebildeten kleinen Krystallen. Sie schmilzt bei 130° und wird weder in wässeriger, noch in alkalischer Lösung durch Kochen zersetzt. Mit Brom in Schwefelkohlenstofflösung verbindet sie sich zu *Tribromhydratropasäure* $C_9H_7Br_3O_2 = C_6H_5\text{-}C_2HBr_3\text{-}COOH$. Dieselbe ist in Schwefelkohlenstoff und Chloroform leicht, in Ligroïn schwerer löslich und krystallisirt daraus in kleinen glänzenden Nadeln oder Spiefsen vom Schmelzpunkt 150°. — Mit Natriumamalgam behandelt liefert die Dibromhydratropasäure dieselbe *Hydratropasäure*, welche auf gleiche Art aus Atropasäure entsteht. Sie siedete bei 264 bis 265° und blieb noch bei —20° flüssig. Mit Wasserdämpfen ist sie leichter flüchtig als Atropasäure. Das *hydratropas. Calcium* krystallisirt beim Erkalten der warmen Lösung in weifsen undurchsichtigen Nadeln mit

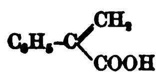
(1) Schmelzpunkt 16,5 bis 18°, Siedepunkt 202° (Quecksilber ganz im Dampf).

2 Mol. Wasser, bei freiwilligem Verdunsten der verdünnten Lösung in langen glänzenden durchsichtigen Nadeln mit 3 Mol. Wasser. Neben der Hydratropasäure entsteht noch Atrolactinsäure nach der Gleichung



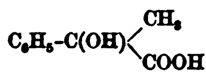
$$C_9H_8Br_2O_2 + 2H + H_2O = C_9H_{10}O_3 + 2HBr.$$

Für die im Vorstehenden behandelten Säuren stellen Fittig und Wurster die Constitutionsformeln auf :



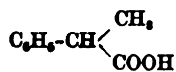
$C_6H_5\text{-}C\langle{}^{CH_2}_{COOH}$

Atropasäure;



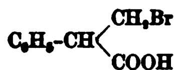
$C_6H_5\text{-}C(OH)\langle{}^{CH_3}_{COOH}$

Tropasäure;



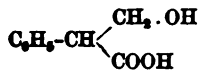
$C_6H_5\text{-}CH\langle{}^{CH_3}_{COOH}$

Hydratropasäure;



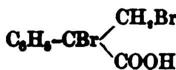
$C_6H_5\text{-}CH\langle{}^{CH_2Br}_{COOH}$

Bromhydratropasäure;



$C_6H_5\text{-}CH\langle{}^{CH_2.OH}_{COOH}$

Atrolactinsäure;

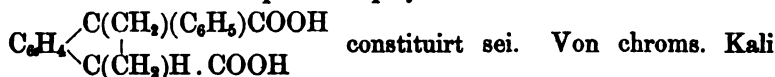


$C_6H_5\text{-}CBr\langle{}^{CH_2Br}_{COOH}$

Dibromhydratropasäure.

Die *Isatropasäure* (1), deren Bildung oben besprochen wurde, ist in kaltem Wasser scheinbar unlöslich, in siedendem sehr schwer löslich; aus letzterem scheidet sie sich nur ganz allmählich als krystallinisches Pulver aus. In Alkohol ist sie leichter löslich, in Aether, Schwefelkohlenstoff, Benzol und Ligroïn so gut wie unlöslich. Aus warmem verdünntem Alkohol wird sie in gröfseren, aber undurchsichtigen Krystallen erhalten, aus heifsem Eisessig in kleinen farblosen, gut ausgebildeten Krystallen. Sie schmilzt bei 237° und erstarrt in der Regel amorph. Weder mit Bromwasserstoff noch mit Brom verbindet sie sich; durch Erhitzen mit Brom auf 100° entsteht ein amorphes Substitutionsproduct.

R. Fittig und Pagenstecher (2) kommen durch fortgesetztes Studium der *Isatropasäure* zu dem Schlufs, dafs dieselbe mit der Atropasäure polymer und nach der Formel



$C_6H_4\langle{}^{C(CH_2)(C_6H_5)COOH}_{C(CH_2)H.COOH}$ constituirt sei. Von chroms. Kali und Schwefelsäure wird die Isatropasäure sehr schwer oxydirt, leichter durch Chromsäure in eisessigs. Lösung. Im letzteren Falle entsteht als Hauptproduct *o-Benzoylbenzoësäure* C_6H_5-CO-C_6H_4-COOH, daneben *Anthrachinon*. Mit Schwefelsäure ent-

(1) JB. f. 1868, 566. — (2) Ber. 1879, 1739.

wickelt Isatropasäure schon bei gewöhnlicher Temperatur Kohlenoxyd; erwärmt man auf höchstens 50° bis zum Aufhören der Gasentwicklung, schüttet in Wasser und verdampft die Lösung im Wasserbade, so scheidet sich eine neue einbasische Säure $C_{17}H_{14}O_2$ in Krystallkrusten aus, welche sich beim Verdünnen nicht wieder lösen und durch Umkrystallisiren aus verdünntem Alkohol in farblosen glänzenden Blättchen erhalten werden:



$$C_{18}H_{16}O_4 = C_{17}H_{14}O_2 + CO + H_2O.$$

Die reine Säure schmilzt bei 156 bis 157°. Sie liefert gut charakterisirte Salze und spaltet sich bei der Destillation glatt in Kohlensäure und einen noch bei —18° flüssigen, bei etwa 320° siedenden Kohlenwasserstoff $C_{16}H_{14}$. Erwärmt man sie oder auch Isatropasäure mit Schwefelsäure auf 100° (wobei sich neben Kohlenoxyd zuletzt auch etwas Schwefeldioxyd entwickelt) und giefst die braune Lösung in Wasser, so scheidet sich eine weifse, ganz unlösliche Sulfosäure ($C_{16}H_{12}SO_3$?) aus, welche durch Umkrystallisiren aus verdünnter Essigsäure in grofsen wasserhellen Prismen gewonnen wird. Dieselben sintern schon bei 230° und schmelzen bei 258° unter plötzlicher Gasentwicklung. Eine Lösung der Säure in kohlens. Natron bleibt im Dunkeln völlig klar, scheidet aber im zerstreuten Tageslichte allmählich, im Sonnenlichte sofort einen dicken hellgelben Niederschlag ab. Die Lösung enthält nach kurzer Zeit weder Spuren der Sulfosäure, noch auch Schwefelsäure; der abgeschiedene schwefelhaltige indifferente Körper krystallisirt aus heifsem Alkohol, worin er sich leicht löst, in weichen, aus kleinen Nadeln bestehenden Drusen vom Schmelzpunkt 193°. — Wird Isatropasäure destillirt, so verflüchtigt sie sich unter beständiger Gasentwicklung fast vollständig; das dickflüssige gelbliche Destillat enthält aufser Wasser 1) den obigen Kohlenwasserstoff $C_{16}H_{14}$, 2) eine einbasische Säure $C_{17}H_{14}O_2$, welche aus verdünnter Essigsäure oder Alkohol in harten, bei 163° schmelzenden Prismen krystallisirt, 3) eine in Essigsäure leichter lösliche Säure ($C_{17}H_{16}O_2$?). — Die essigs. Mutterlaugen der Isatropasäure (siehe den vorhergehenden Artikel) liefern entweder gute glänzende, leicht verwitternde Krystalle, welche bei

130° 1 Mol. Essigsäure verlieren, oder schöne, tafelförmige, luftbeständige Krystalle, welche bei 130° nicht an Gewicht verlieren. Beide haben die Zusammensetzung der Isatropasäure (1) und besitzen bei 130° getrocknet den Schmelzpunkt 205 bis 206°, der sich auch durch Ueberführung in das Kalksalz nicht ändert; erhitzt man sie aber einige Zeit auf 220 bis 225°, so erstarrt die flüssige Masse wieder und liefert nun beim Umkrystallisiren die bei 237° schmelzende Säure.

Tropid ($C_9H_8O_2$?) nennt A. Ladenburg (2) einen zähflüssigen Körper, der sich aus *Tropasäure* durch Erhitzen auf 160° oder Behandlung mit rauchender Salzsäure bei 180° bildet und durch Erwärmen mit Kalkhydrat auf 60° theilweise in tropas. Kalk verwandelt wird: *Tropasäureäthyläther* $C_9H_9(C_2H_5)O_3$ (3), aus tropas. Silber und Jodäthyl bereitet, ist ein unkrystallisirbarer Syrup. *Chlorhydratropasäure* $C_9H_9ClO_2$ (3) wird durch Behandlung von Tropasäure mit Phosphorchlorid und Eingiefsen in Wasser gewonnen. Das ausgeschiedene Oel erstarrt nach einigen Tagen und wird durch Umkrystallisiren aus heifsem Wasser gereinigt. Bei 85° schmelzende Nadeln, die flüchtig sind und heftig augenreizend wirken.

O. Jacobsen (4) hat die von A. Reuter (5) durch Schmelzen von Pseudocumenol mit Kalihydrat erhaltene Oxyxylylsäure genauer untersucht und als *Oxy-p-Xylylsäure* $C_6H_2(CH_3)_{[1]}(CH_3)_{[2]}(OH)_{[4]}COOH_{[5]}$ erkannt. Sie wird nämlich beim Erhitzen mit Salzsäure auf 220 bis 225° leicht und vollständig in Kohlensäure und das bei 61° schmelzende *o-Xylenol* $C_6H_3(CH_3)_{[1]}(CH_3)_{[2]}(OH)_{[4]}$ gespalten. Die von Reuter zur Ermittelung der Constitution benutzte Reaction (Destillation mit Kalk) ist hierzu nicht brauchbar, weil sie mitunter zu Umlagerungen führt. Die Folgerungen Reuter's bezüglich der Pseudocumolsulfosäure und des Durols werden hierdurch nicht berührt. Die

(1) Die erste Art von Krystallen doch wohl erst nach dem Trocknen bei 130° ? *S.* — (2) Ber. 1879, 947. — (3) Im Original stehen die Formeln $C_9H_7(C_2H_5)O_3$ resp. $C_9H_7ClO_2$; die Analysen stimmen auf die obigen. — (4) Ber. 1879, 434. — (5) JB. f. 1878, 583.

angegebenen Eigenschaften der Säure fand Jacobsen bis auf den Schmelzpunkt (199°) bestätigt. Das *Baryumsalz* bildet kleine, harte, wasserfreie Krystalle, von welchen 100 Thl. Wasser bei 0° 1,135 Thl., in der Wärme sehr erheblich mehr lösen. Mit der Lösung des Natriumsalzes werden folgende Reactionen erhalten. *Eisenchlorid :* intensive blauviolette Färbung, bei grofser Concentration schmutzig violette Fällung. *Eisenoxydulsalze :* keine Reaction. *Mangansulfat :* nur bei grofser Concentration krystallinische Fällung, welche aus heifser Lösung in kleinen sternförmig vereinigten Nadeln anschiefst. *Zinksulfat :* ebenso, aus der heifsen Lösung krystallisirt das Zinksalz in fächerförmigen Gruppen rhombischer Blättchen. *Cadmiumsulfat :* krystallinischer Niederschlag, aus heifsem Wasser in sternförmigen Gruppen langer rhombischer Blättchen krystallisirend. *Kupfersulfat* : in ziemlich concentrirter Lösung hell gelbgrüne, undeutlich krystallinische Fällung, die sich in viel kaltem Wasser löst und beim Kochen unter Bildung basischer Salze zersetzt wird. *Bleinitrat :* voluminöser Niederschlag, in viel heifsem Wasser löslich, beim Erkalten in feinen Nadeln krystallisirend. *Quecksilberchlorid* : nur in höchst concentrirter Lösung krystallinische Fällung. *Silbernitrat :* selbst in sehr verdünnter Lösung flockiger Niederschlag, in heifsem Wasser etwas löslich und beim Erkalten in sternförmig vereinigten, kleinen rhombischen Blättchen sich ausscheidend.

Th. Weyl (1) erhielt bei der Einwirkung von „Pankeschlamm“ und Wasser auf *Tyrosin* bei Brütofentemperatur ein Phenol, welches beim Schmelzen mit Kali Paraoxybenzoësäure lieferte und daher wahrscheinlich p-Kresol war. Bei Luftabschlufs entstanden weitaus gröfsere Mengen desselben als bei Luftzutritt. — E. Baumann (2) liefs fein zerriebenes Tyrosin (6 g) mit Wasser (5 l) und einigen Flocken von faulem Pankreas zwei Tage lang unbedeckt im Brütofen stehen und erhielt hierbei *Hydroparacumarsäure*. Die Annahme von Barth (3), dafs das Tyrosin *Amidohydroparacumarsäure* $C_6H_4(OH).C_2H_3NH_2$.

(1) Ber. 1879, 354. — (2) Ber. 1879, 1450. — (3) JB. f. 1872, 743.

COOH sei, wird hierdurch bestätigt. Die Hydroparacumarsäure giebt schon in der verdünntesten Lösung mit Millon'schem Reagens die Plugge'sche (1) Phenolreaction. Dieselbe Reaction tritt mit einer Säure ein, welche faulendem Eiweifs schon nach einem Tage durch Aether entzogen wird, sowie mit einer Säure, welche aus eingedampftem menschlichem Harn nach Ansäuern mit Essigsäure durch Aether aufgenommen wird. Baumann stellt die Gleichungen auf, nach denen die successive Spaltung des Tyrosins bis zum Phenol erfolgen kann.

L. Saarbach (2) hat *Phenoxypropionsäure* (3) $CH_3CH(OC_6H_5)COOH$ dargestellt durch Einwirkung von Phenolnatrium auf α-chlorpropions. Natron. Sie krystallisirt aus heifsem Wasser in glasglänzenden Nadeln, welche bei 112 bis 113° schmelzen; sie ist wenig löslich in kaltem Wasser, leicht in Alkohol und Aether. Das *Kali-* und *Natronsalz* krystallisiren aus wässeriger Lösung gut, in Alkohol sind sie sehr schwer löslich. Durch Zusatz von Bromwasser zu der heifsen wässerigen Lösung der Säure wird *Monobromphenoxypropionsäure* $C_9H_9BrO_3$ erhalten.

R. Anschütz und L. Kinnicutt (4) erhielten bei Wiederholung (5) des Versuchs der Bromaddition zum Zimmtsäurepropyläther in der Winterkälte *Phenyldibrompropionsäurenormalpropyläther* als krystallinische gelblichweifse Masse vom Schmelzpunkt 23°. Sie stellten ferner aus dem entsprechenden Methyläther durch Silberbenzoat den *Dibenzoylphenylglycerinsäuremethyläther* $C_6H_5 . CH(OC_7H_5O) . CH(OC_7H_5O) . COOCH_3$ dar, welcher aus Alkohol in wohl ausgebildeten, aus 113,5° schmelzenden Krystallen erhalten wird (6). *Phenylmonobrompropionsäure* $C_6H_5 . CH_2 . CHBr . COOH$ wurde durch Einwirkung einer Lösung von Bromwasserstoff in Eisessig auf Zimmtsäureäthyläther erhalten, wobei gleichzeitig Verseifung stattfindet. Aus Chloro-

(1) JB. f. 1872, 921. — (2) J. pr. Chem. [2] 19, 175. — (3) Wir ziehen diesen Namen dem von Saarbach gewählten (Oxyphenylpropionsäure) vor, weil letzterer allgemein für die Säuren $C_6H_4(OH)$-C_2H_4-COOH gebraucht wird. — (4) Ber. 1879, 537. — (5) JB. f. 1878, 798. — (6) Vgl. Bodewig, dieser JB. S. 722.

form schiefst sie in guten Krystallen vom Schmelzpunkt 137,5° an. Zur Darstellung der freien *Phenylglycerinsäure (Stycerinsäure)* $C_6H_5 . CH(OH) . CH(OH) . COOH$ wird der Dibenzoylphenylglycerinsäureäthyläther mit der berechneten Menge alkoholischen Kalis verseift, die wässerige Lösung des Kalisalzes durch Aether von einem anhaftenden Oel befreit, angesäuert, von der ausgefällten Benzoësäure filtrirt, zur Trockne verdampft und mit Aether ausgekocht. Der ätherischen Lösung wird die Säure durch wiederholtes Schütteln mit Wasser entzogen und bleibt beim Verdunsten über Schwefelsäure schliefslich als faserig-krystallinische Masse zurück. Sie ist in Alkohol löslich, in Aether ziemlich schwer löslich, fast unlöslich in Chloroform, Schwefelkohlenstoff und Benzol, in jedem Verhältnifs in Wasser löslich. Sie schmilzt bei etwa 117°, beginnt aber schon bei 100° sich zu zersetzen. Das *Kalium-* und *Baryumsalz* sind schlecht charakterisirt, das *Silbersalz* $C_9H_9O_4Ag$ ist ein weifser, amorpher, lichtempfindlicher Niederschlag, der sich in Wasser ziemlich leicht löst. Durch successive Behandlung mit Benzoylchlorid und alkoholischer Salzsäure wurde die Säure wieder in den Dibenzoylphenylglycerinsäureäther übergeführt.

Dibenzoylphenylglycerinsäureäthyläther (1) krystallisirt nach C. Bodewig (2) monoklin. $a : b : c = 1,1988 : 1 : 0,8726$; $\beta = 83°4'$. Formen : $c = 0P(001)$, $p = \infty P(110)$, $a = \infty P\infty(100)$, $r = +2P\infty(\bar{2}01)$, $o = +P(\bar{1}11)$. Winkel $p : p = 99°56'$, $p : o = 43°25'$, $a : c = 83°4'$. Sehr gut spaltbar nach p. Optische Axenebene parallel $\infty P\infty$. *Dibenzoylphenylglycerinsäuremethyläther* (Schmelzpunkt 113,5°) krystallisirt monoklin. $a : b : c = 0,9657 : 1 : 0,9008$; $\beta = 82°14'$. Formen $p = \infty P^4/_3(430)$, $a = \infty P\infty(100)$, $c = 0P(001)$, $r = -{}^2/_3P\infty(203)$, $o = 2P(\bar{2}21)$. Winkel $c : o = 73°47'$, $o : o = 96°19'$, $a : o = 49°43'$. Optische Axenebene parallel $\infty P\infty$. Durch die Fläche a ist eine Axe sichtbar.

(1) Anschütz und Kinnicutt, JB. f. 1878, 798. — (2) Zeitschr. Kryst. 3, 393.

Behandelt man nach R. Meyer (1) *Oxypropylbenzoësäure* (2) mit einem nicht zu großen Ueberschuß des oxydirenden Chromsäuregemisches (2 Thl. $K_2Cr_2O_7$, 3 Thl. Schwefelsäure und 5 Thl. Wasser auf 1 Thl. der Säure), so entsteht neben Terephtalsäure eine Säure $C_9H_8O_3$, welche sich von ersterer durch kochendes Wasser, Alkohol oder Aether nicht trennen läßt, weil auch Terephtalsäure hierin etwas löslich ist, wohl aber durch das Ammoniaksalz, welches sich sogleich in reinem Zustande in Form langer Nadeln abscheidet. Die neue Säure ist in kaltem Wasser sehr schwer, in heißem etwas leichter löslich, ziemlich schwer in Alkohol und Aether. Aus kochendem Wasser krystallisirt sie in glänzenden, mehrere mm langen Nadeln. Sie schmilzt bei 200° und sublimirt in höherer Temperatur in kleinen Nadeln. Das *Silbersalz* entspricht der Formel $C_9H_7O_3Ag$. Der *Methyläther* $C_9H_7O_3 . CH_3$ wird nur durch Umkrystallisiren aus kochendem Wasser rein erhalten. Er bildet kleine Nadeln, welche bei 92° unter Entwicklung eines absinthartigen Geruches schmelzen und schon auf dem Wasserbade sublimiren. Die Säure entfärbt kein Brom und ist als eine gesättigte anzusehen, wahrscheinlich als *p-Acetylbenzoësäure* $C_6H_4(CO . CH_3)COOH$, wiewohl bei der Destillation mit Kalk kein Acetophenon erhalten wurde. Bei einer erneuten Untersuchung der neben der neuen Säure entstehenden und durch Auskochen mit Wasser möglichst gereinigten Terephtalsäure wurde von dieser ein Silbersalz erhalten, dessen Analyse nicht auf Terephtalsäure, sondern auf die sogenannte *Insolinsäure* (3) $C_9H_8O_4$ stimmte. Meyer hält deren Existenz für möglich. Meyer und J. Rosicki haben ferner den *Methyläther der isomeren Propenylbenzoësäure* dargestellt, welcher bei 83° schmilzt, sowie folgende Salze derselben : *Ammoniumsalz* $C_{10}H_9O_2NH_4$, zu kugeligen Aggregaten verwaschene Prismen; *Calciumsalz* $2(C_{10}H_9O_2)_2Ca + 3H_2O$, ein undeutlich krystallinischer Niederschlag; *Kupfersalz* $(C_{10}H_9O_2)_2Cu$, ein hellblauer, schwach (?) krystallinischer

(1) Ber. 1879, 1071. — (2) JB. f. 1878, 804. — (3) JB. f. 1872, 475.

Niederschlag. Durch Erhitzen mit Jodwasserstoffsäure und Phosphor auf 160° wird die Säure in Cuminsäure verwandelt. — *Cumolsulfosäure* giebt, in alkalischer Lösung mit Kaliumpermanganat oxydirt, ebenfalls eine Oxysäure, die isomere *Normalpropylbenzolsulfosäure*, wie es scheint, nicht.

S. Gabriel und A. Michael (1) konnten *Benzylmethylglycolsäure* $C_7H_7(CH_3)C(OH)COOH$ durch Erhitzen von Phenylaceton $C_6H_5.CH_2CO.CH_3$ mit Blausäure und Salzsäure nicht erhalten, dagegen durch Kochen der alkoholischen Lösung ihres Nitrils mit Salzsäure am Rückflußkühler. (Die genannte Lösung war durch Digeriren von Phenylacetonnatriumdisulfit mit 1 Thl. Cyankalium, 1 Thl. Wasser und 10 Thl. Alkohol in verschlossenen Gefäßen bei 100° und Abgießen von der ausgeschiedenen Salzmasse erhalten). Der Alkohol wird verdampft, das unveränderte Keton durch Wasserdampf entfernt, dann filtrirt und mit Aether ausgeschüttelt. Die Säure krystallisirt aus warmem Benzol in glasglänzenden Prismen, welche an der Luft trübe werden (Verlust von Krystallbenzol?). Sie schmilzt bei 97 bis 99°. In warmem Wasser und Alkohol ist sie sehr leicht löslich. Durch HJ und Phosphor bei 150° entsteht eine ölige Säure (Benzylmethylessigsäure?) (2).

Nach J. de Montgolfier (3) entstehen bei der Destillation von *camphins.* und *ameisens. Kalk* kleine Mengen von *Campher*:



$$(C_{10}H_{15}O_2)_2Ca + (CHO_2)_2Ca = 2\,C_{10}H_{16}O + 2\,CaCO_3.$$

Das Hauptproduct der Reaction ist eine bei 230 bis 235° siedende Flüssigkeit von der Zusammensetzung eines niederen Homologen des Camphers $C_9H_{14}O$, welche Er für *Camphren* hält (4).

(1) Ber. 1879, 814. — (2) Conrad, JB. f. 1878, 748. — (3) Compt. rend. 88, 915. — (4) JB. f. 1872, 475. — Die mitgetheilte Analyse paſst eben so gut auf die Formel $C_{10}H_{16}O$:

	berechnet für $C_{10}H_{16}O$	für $C_9H_{14}O$	gefunden
C	78,95	78,26	79,20
H	10,53	10,14	10,25.

S.

M. Ballo (1) versuchte vergeblich, das *Amid* und *Nitril der Camphersäure* zu erhalten. Beim Einleiten von trockenem Ammoniak in eine absolut-alkoholische Lösung von Camphersäureanhydrid scheidet sich das *Ammoniumsalz der Camphaminsäure* $C_{10}H_{14}O_2(NH_2)ONH_4$ in Krystallen aus. Dasselbe liefert bei der Destillation mit Chlorzink oder Phosphorsäuresyrup wesentlich dieselben Producte wie Camphersäure, nämlich zwei Kohlenwasserstoffe C_8H_{14} (Siedepunkt 122 bis 126°) und $C_{20}H_{32}$ (Siedepunkt 260 bis 280°), welche Ballo *Campholen*, resp. *Camphoterpen* nennt; bei der Destillation mit Phosphorsäureanhydrid entstand aufserdem eine Spur eines festen, bei 125 bis 130° sublimirenden Körpers, welchen Ballo für das gesuchte Nitril hält (2).

M. Ballo (3) erhielt bei der Oxydation des Campherchlorids $C_{10}H_{16}Cl_2$ mit Salpetersäure nach der Vorschrift von Pfaundler (4) als Hauptproduct gewöhnliche *Camphersäure* nebst geringen Mengen eines öligen chlorhaltigen Körpers ($C_{24}H_{35}ClO_8$?).

E. Paternò und P. Spica (5) haben aus einer früher (6) als *Cymolcarbonsäureamid* beschriebenen Verbindung durch Schmelzen mit Kali oder besser durch Erhitzen mit concentrirter Salzsäure auf 180° eine bei 63° schmelzende, in feinen Nadeln krystallisirende Säure erhalten, welche Sie als die dem Amid entsprechende *Cymolcarbonsäure* $C_6H_3(C_3H_7)(CH_3)COOH$ betrachten. Durch Schmelzen von Cymolsulfosäure mit ameisens. Natron oder durch Einwirkung von Natrium und Kohlensäure auf Bromcymol konnte die Säure nicht erhalten werden.

(1) Ber. 1879, 324. — (2) Ballo meint nach Seiner Analyse (eine N-Bestimmung wurde nicht gemacht), dasselbe sei durch etwa 3 Proc. Camphoterpen verunreinigt gewesen. Diese Annahme genügt nicht zur Erklärung der Differenz, wie nachstehende Berechnung zeigt :

	Berechnet für		Gefunden
	$C_{10}H_{14}N_2$	97 Proc. $C_{10}H_{14}N_2$ + 3 Proc. $C_{20}H_{32}$	(Ballo)
C	74,07	74,49	76,82
H	8,64	8,78	9,14. *S.* —

(3) Ber. 1879, 328. — (4) JB. f. 1860, 486. — (5) Gazz. chim. ital. 9, 400; Ber. 1879, 2366 (Corresp.). — (6) JB. f. 1875, 747.

Å. G. Ekstrand (1) hat die *α-* und *β-Naphtoësäure* in heißer eisessigs. Lösung durch rauchende Salpetersäure nitrirt und aus jeder derselben zwei Nitrosäuren erhalten, welche theils in der sich beim Erkalten ausscheidenden Krystallmasse, theils in der Mutterlauge enthalten und aus dieser durch Wasser fällbar sind und sich nur unvollkommen durch Alkohol trennen lassen. *Mononitro-α-naphtoësäure* 1. Harte farblose Prismen vom Schmelzpunkt 195 bis 196°. *Calciumsalz* $[C_{10}H_6(NO_2)CO_2]_2Ca$ (bei 140°); Nadeln oder Prismen, die sich bei gewöhnlicher Temperatur in 47 Thl. Wasser lösen. *Aethyläther* $C_{10}H_6(NO_2)COOC_2H_5$, aus dem Silbersalz durch Jodäthyl erhalten, dicke, harte, gegen 63° schmelzende Krystalle. — *Mononitro-α-naphtoësäure* 2. Feine weiche, büschelförmig vereinigte Nadeln vom Schmelzpunkt 233°, leicht löslich, besonders in der Wärme, in Alkohol, Aether, Eisessig und Benzol, etwas auch in warmem Wasser. *Calciumsalz;* harte Prismen, in 160 Thl. Wasser löslich. *Aethyläther;* lange haarfeine verfilzte Nadeln vom Schmelzpunkt 92°. — *Mononitro-β-naphtoësäure* 1. Wurde von der folgenden durch ihre größere Löslichkeit in Alkohol und Aether getrennt. Sie krystallisirt aus warmem Alkohol in Flocken, die aus feinen Nadeln bestehen. Schmelzpunkt gegen 220°. *Calciumsalz*; kleine Nadeln, löslich in 388 Thl. Wasser, viel leichter in warmem. *Aethyläther*; krystallisirt aus Alkohol in kleinen, gegen 82° schmelzenden Nadeln. — *Mononitro-β-naphtoësäure* 2. Kleine concentrisch gruppirte Nadeln, auch in warmem Alkohol und Eisessig schwer löslich. Schmelzpunkt gegen 280°. *Calciumsalz*; kleine Blätter, löslich in 930 Thl. Wasser. *Aethyläther;* lange seideglänzende Nadeln, bei 107° schmelzend. — Die Kalium- und Natriumsalze der angeführten Säuren sind alle leicht löslich; durch Silbernitrat erhält man aus allen einen gelben Niederschlag.

p-Benzoylbenzoësäure krystallisirt nach C. Bodewig (2) monoklin; a : b : c = 2,9403 : 1 : 13,199; β = 68°1′. Formen :

(1) Ber. 1879, 1393. — (2) Zeitschr. Kryst. 3, 383.

a = ∞P∞ (100), p = ∞P (110), c = 0P (001), r = + P∞ ($\bar{1}$01). Winkel p : p = 139°44', c : a = 68°1', a : r = 12°42'. Tafelförmig nach c. Vollkommen spaltbar nach ∞P∞. Optische Axenebene senkrecht zu ∞P∞. Die eine Mittellinie macht mit der Normalen auf c einen Winkel von etwa 21°, nach hinten geneigt, für Na-Gelb. — *o-Benzoylbenzoësäure* krystallisirt triklin; a : b : c = 0,5068 : 1 : 0,6333. A = 104°24', B = 120°21', C = 103°20', α = 99°5', β = 118°23', γ = 97°13'. Formen : c = 0P (001), o = ,P (1$\bar{1}\bar{1}$), o' = P, (11$\bar{1}$), p' = ∞P' (110), p = ∞'P (1$\bar{1}$0), π = ∞'P̆ 3 (1$\bar{3}$0). Winkel o' : c = 79°36', o : c = 65°52', o' : o = 52°36', c : p' = 58°32', c : p = 66°40'. Ziemlich spaltbar nach p, besser nach b. Durch die Flächen p und p' bemerkt man im convergenten polarisirten Lichte je eine Axe.

Die *Diphensäure* (1) ist von C. Bodewig (2) und gleichzeitig von Howe (2) krystallographisch untersucht worden. Nach Bodewig ist das System monoklin; a : b : c = 1,1389 : 1 : 1,2065; β = 88°12'. Flächen : a = ∞P∞ (100), b = ∞P∞ (010), c = 0P (001), p = ∞P (110), l = ½P∞ (012), o = P ($\bar{1}$11), q = P∞ (011), x = 2P2 ($\bar{2}$11), r = P∞ ($\bar{1}$01). Die von Howe untersuchten Krystalle haben einen etwas andern Habitus, indem sie aufser den Flächen a, b, c, p, l, o noch y = — 2P2 (211), i = —P (111) und s = 2P∞ (20$\bar{1}$) zeigen. Beide Arten sind tafelförmig nach b. Winkel p : p = 97°25', c : p = 88°49', o : b = 50°1' (49°59' Howe). Deutlich spaltbar nach a und c. Ebene der optischen Axen ist b, der Axenwinkel sehr grofs.

R. Fittig und H. Liepmann (3) erhielten durch Oxydation von *Isodiphensäure* (4) mit Kaliumdichromat und Schwefelsäure Isophtalsäure in quantitativer Menge. Hierdurch und durch ihre Beziehung zum Diphenylenketon ist die Isodiphensäure als o-m-Diphenylcarbonsäure erkannt.

(1) JB. f. 1878, 397. (2) Zeitschr. Kryst. 3, 418. — (3) Ber. 1879, 163. — (4) JB. f. 1878, 400.

H. Schiff (1) sowie P. Freda (2) machten Mittheilungen über *Digallussäure*, welche nichts wesentlich Neues enthalten. Beide halten an Ihren früheren (3) Angaben fest. Den Schmelzpunkt der *Gallussäure* findet Schiff in Uebereinstimmung mit Etti (4) 25 bis 30° höher, als er gewöhnlich angegeben wird, nämlich bei 230 bis 240°.

L. Barth und G. Goldschmiedt (5) machten eine weitere (6) Mittheilung über die *Ellagsäure*. Sie fanden im Gegensatz zu Schiff (7), dafs die Ellagsäure schon bei 105° 2 Mol. Wasser abgiebt und betrachten deshalb $C_{14}H_6O_8$ als die Formel der wasserfreien Säure. Die trockene Säure nimmt an feuchter Luft die 2 Mol. H_2O fast vollständig wieder auf. Das (nach Merklein und Wöhler) durch Einleiten von Kohlensäure in eine Lösung der Ellagsäure in Natronlauge dargestellte *Natronsalz* entsprach bei 110° getrocknet ebenfalls der Formel $C_{14}H_4Na_2O_8$ (8). Durch Kochen der Säure mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat wurde eine *Acetylverbindung* erhalten, deren Analyse auf das *Tetra-* oder besser *Pentaacetylderivat* von $C_{14}H_6O_8$ stimmte. Beim Erhitzen mit *Kalk* oder *Natronkalk* verhält sich die Ellagsäure wie beim Erhitzen für sich allein. *Jodwasserstoffsäure* ist selbst bei Gegenwart von Phosphor bei 200° ohne Wirkung auf die Ellagsäure, ebenso *Salzsäure* bei 280°, nur wurde in beiden Fällen die Ellagsäure in Form einer krystallinischen gelben glitzernden Substanz wiedererhalten. Kocht man Ellagsäure einige Minuten mit sehr concentrirter *Kalilauge*, so wird sie in *Hexaoxydiphenylenketon* $C_{13}H_8O_7$ verwandelt. Dasselbe krystallisirt aus viel kochendem Wasser in mikroskopischen Prismen. Es schwärzt sich bei 250° ohne zu schmelzen. In kaltem Wasser ist es kaum, in heifsem ziemlich schwer löslich, in Alkohol sehr leicht, schwer in Aether, Benzol, Chloroform und Schwefel-

(1) Gazz. chim. ital. 9, 1; Ber. 1879, 33 u. 1927 (Corresp.). — (2) Gazz. chim. ital. 9, 327; Ber. 1879, 1576. — (3) JB. f. 1878, 818. — (4) Daselbst, 984. — (5) Ber. 1879, 1237; Wien. Acad. Ber. (2. Abth.) 79, 491. — (6) JB. f. 1878, 819. — (7) JB. f. 1878, 688. — (8) Abgesehen von einem kleinen Minus an Natrium und Plus an Wasserstoff.

kohlenstoff. *Alkalien* oder *kohlens. Alkalien* färben die wässerige Lösung gelbbraun, beim Schütteln dunkel gelbroth, dann feurig carminroth; in alkoholischen Lösungen bewirken Alkalien einen grünen Niederschlag, der sich in Wasser mit carminrother Farbe löst. *Eisenchlorid* färbt die sehr verdünnte Lösung blaugrün und erzeugt in concentrirteren einen blauschwarzen Niederschlag; Sodalösung bewirkt in diesen Flüssigkeiten eine braune Färbung resp. Fällung. *Eisenoxydullösung* giebt eine blaue Färbung, darauf Ausscheidung dunkelblauer Flocken, *Bleiacetat* einen hellgrünen Niederschlag, *Kupferacetat* eine dunkelgrüne Färbung. Bei der Destillation mit Zinkstaub entsteht *Fluoren*. Die Mutterlaugen des Ketons enthalten etwas Hexaoxydiphenyl (s. unten). Beim Schmelzen der Ellagsäure mit Kalihydrat oder Natronhydrat entstehen *Hexaoxydiphenyle* $C_{12}H_{10}O_6$, welche sowohl unter sich als von Liebermann's (1) Hexaoxydiphenyl verschieden sind, wie nachstehende Tabelle ergiebt:

	α (Liebermann)	β (mit KOH)	γ (mit NaOH)
Aeufsere Form.	Wohlausgebildete silberglänzende Blätter, die sich aufeinander lagern.	Farblose kleine Nadeln.	Glänzende farblose Nadeln, bisweilen beträchtlich grofs, leicht grau werdend.
Löslichkeit.	In Wasser nicht gerade schwer, in Alkohol leicht.	In kaltem Wasser und Alkohol, in siedendem Aether, Benzol, CS_2 und $CHCl_3$ schwer, etwas leichter in kochendem Alkohol, ziemlich leicht in heifsem Wasser.	In Wasser schwerer als β, in Alkohol ziemlich leicht, wenig in Aether, Benzol, CS_2 und $CHCl_3$.
Färbung mit Kalihydrat.	Prachtvoll blauviolett, dann mifsfarbig und braun	Prachtvoll blauviolett, dann blutroth und gelbbraun.	Blutroth, dann braun, dann prachtvoll smaragdgrün, endlich gelb.

(1) JB. f. 1873, 507.

	α (Liebermann)	β (mit KOH)	γ (mit NaOH)
Eisenchlorid.	Mifsfarbig blaugrauer Niederschlag.	Intensiv gelbbraun, durch wenig Soda blau, durch mehr rothviolett, dann braun werdend. Bei viel Eisenchlorid durch Soda braune Fällung.	Grün, verblassend, durch wenig Soda blauviolett, durch mehr rothviolett, dann braun werdend. Bei viel Eisenchlorid durch Soda schwarzbraune Flocken.
Eisenoxydulsalz.	—	Blaue Färbung, dann dunkelblaue Flocken.	Wie β.
Bleiacetat.	Grüner, sehr bald schwarz werdender Niederschlag.	Weifser, sehr schnell blau, blaugrau und dunkel werdender Niederschlag.	Mifsfarbig brauner Niederschlag.
Kupferacetat.	Röthliche Färbung, die bald in Königsblau übergeht, allmählich Abscheidung blasser Flocken.	Rothbraune Flocken.	Schmutzig blauer Niederschlag.
Acetylverbindung.	Farblose säulenartige Krystalle, Schmelzpunkt 145°.	Weifse grofse harte Prismen, Schmelzpunkt 170°.	—

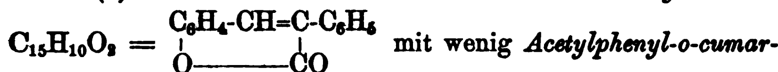
Barth und Goldschmiedt leiten aus Ihren Resultaten für die Ellagsäure die Formel $H(OH)_2C_6\text{-}C_6(OH)_2\genfrac{}{}{0pt}{}{O}{CO}\rangle$ (mit $\overset{\smile}{CO}$ zwischen den beiden C_6) ab, wonach sie als *Hexaoxydiphenylenketoncarbonsäureanhydrid* zu bezeichnen ist.

H. Schiff (1) zieht die Formel $C_{14}H_8O_9 + H_2O$ für die *Ellagsäure* vor, welcher die drei bekannten *Natronsalze* $C_{14}H_7NaO_9$, $C_{14}H_6Na_2O_9$, $C_{14}H_5Na_3O_9$ entsprechen. Dafs diese Formeln im Widerspruch mit der bekannten Zusammensetzung dieser Salze

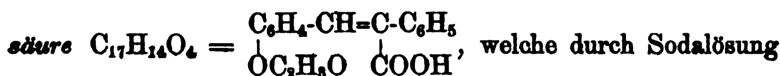
(1) Ber. 1879, 1533.

stehen, wie Barth und Goldschmiedt behaupten, bestreitet Er. Die lufttrockene Ellagsäure $C_{14}H_{10}O_{10}$ fafst Schiff als $(COOH)(OH)_2C_6H\text{-}C_6H(OH)_3(COOH)$ auf.

A. Oglialoro (1) erhielt durch Erhitzen von *Salicylaldehyd* mit phenylessigs. Natron und Essigsäureanhydrid in der früher (2) beschriebenen Weise ein Gemisch von *Phenylcumarin*

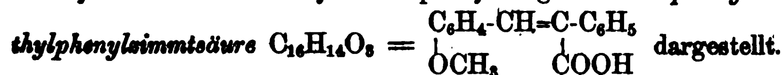


$C_{15}H_{10}O_2 = \begin{matrix} C_6H_4\text{-}CH\text{=}C\text{-}C_6H_5 \\ | \qquad\qquad | \\ O\text{———}CO \end{matrix}$ mit wenig *Acetylphenyl-o-cumarsäure*



$C_{17}H_{14}O_4 = \begin{matrix} C_6H_4\text{-}CH\text{=}C\text{-}C_6H_5 \\ | \qquad\qquad | \\ OC_2H_3O \quad COOH \end{matrix}$, welche durch Sodalösung getrennt wurden. Die letztere krystallisirt aus kochendem Wasser, worin sie mäfsig löslich ist, in sehr feinen weifsen Nadeln. In Alkohol und Aether ist sie löslich, wenig in kaltem Wasser. Sie erweicht bei 170 bis 180° und zersetzt sich unter Gasentwickelung, indem sie wahrscheinlich in Phenylcumarin übergeht; denn die nach beendigter Zersetzung abgekühlte, und wieder krystallisirte Substanz schmilzt nun bei 130°. Das *Silbersalz* $C_{17}H_{13}O_4Ag$ krystallisirt aus siedendem Wasser in feinen, zu Klümpchen vereinigten Nadeln. Das *Phenylcumarin* wird durch Lösen in heifser Kalilauge, Ausfällen durch eine Säure und Umkrystallisiren aus siedendem Alkohol gereinigt. Es bildet schöne flache durchsichtige Prismen, farblos oder leicht gelblich und geruchlos. Es schmilzt bei 139 bis 140°. Durch Einwirkung von Natriumamalgam auf eine wässerig-alkoholische Lösung des Phenylcumarins wird eine in farblosen Prismen krystallisirende, bei 120° schmelzende Säure erhalten (Phenylmelilotsäure ?).

Derselbe (3) hat ferner durch Einwirkung von Essigsäureanhydrid auf Anisaldehyd und phenylessigs. Natron *p-Oxymethylphenylzimmtsäure*



$C_{16}H_{14}O_3 = \begin{matrix} C_6H_4\text{-}CH\text{=}C\text{-}C_6H_5 \\ | \qquad\qquad | \\ OCH_3 \qquad COOH \end{matrix}$ dargestellt. Die Säure wird aus der Reactionsmasse durch längeres Erwärmen mit Sodalösung ausgezogen, welche eine kleine Menge

(1) Gazz. chim. ital. 9, 428; Ber. 1879, 2367 (Corresp.). — (2) JB. f. 1878, 820. — (3) Gazz. chim. ital. 9, 533.

Oxymethylstilben (s. unten) ungelöst läfst und durch Umkrystallisiren aus kochendem Alkohol gereinigt. Sie krystallisirt aus Alkohol je nach den Umständen in kleinen oder längeren Prismen, ist mäfsig in Aether, wenig in Wasser löslich. Sie löst sich leicht in Ammoniak und fixen Alkalien, beim Erwärmen mit Barytwasser zerfällt sie z. Th. in Kohlensäure und Oxymethylstilben. Die Lösungen des Baryum- und Ammoniumsalzes werden durch Kohlensäure zersetzt unter Abscheidung der Base. Das *Silbersalz* $C_{16}H_{13}O_3Ag$ ist ein weifser, käsiger, ziemlich lichtbeständiger Niederschlag. Die Säure schmilzt bei 188 bis 189° und zersetzt sich in höherer Temperatur in Kohlensäure und Oxymethylstilben, verhält sich also der Methyl-p-oxyphenylacrylsäure von Perkin (1) analog. Das *Oxymethylstilben* $C_{15}H_{14}O$ = $(OCH_3)C_6H_4$-CH=CH-C_6H_5 ist unlöslich in Wasser, löslich in Aether und Alkohol, besonders in warmem, aus dem es sich beim Erkalten in dünnen glimmerglänzenden Blättchen vom Schmelzpunkt 136° abscheidet. Es destillirt unzersetzt. — Wird Benzaldehyd mit paratoluyls. Natron und Acetanhydrid erhitzt, so findet keine Einwirkung statt.

E. Ador und J. M. Crafts (2) stellten analog der Reaction von Phtalsäureanhydrid gegen Benzol (3) durch Einwirkung von *Phtalsäureanhydrid* (200 g) auf *Naphtalin* (500 g) bei Gegenwart von Aluminiumchlorid (250 g) die *Naphtyl-o-benzoësäure* $C_{10}H_7$. CO-C_6H_4 . COOH dar. Man erhitzt auf 100°, wobei sich Chlorwasserstoff entbindet, während sechs Stunden, zieht darauf die Masse mit kochendem Wasser, welches die überschüssige Phtalsäure wegnimmt, aus und behandelt den schwarzen Rückstand wiederholt mit einer schwachen Natronlauge. Nach der fractionirten Fällung aus dieser wird die Säure, welche sich in den letzteren Niederschlägen befindet und in kochendem Wasser fast unlöslich ist, anfangs aus verdünntem und später aus heifsem Alkohol umkrystallisirt. Sie schmilzt bei 173,5° und erscheint in mikroskopischen Prismen. Das *Baryumsalz* bildet mikroskopische,

(1) JB. f. 1877, 792. — (2) Compt. rend. 88, 1855; Arch. ph. nat. [3] 2, 77. — (3) JB. f. 1878, 739.

ziemlich in Wasser und auch in Alkohol lösliche Nadeln. — Neben dieser Säure findet sich (in den ersteren Fällungen der Natronlösung) im Rohproduct noch ein Kohlenwasserstoff vor, der aus Benzol-Alkohol gereinigt die Zusammensetzung des *Pyrens* besitzt, aber sich von diesem durch sein Verhalten gegen Salpetersäure und Brom wesentlich unterscheidet und auch mit Pikrinsäure keine Verbindung eingeht.

O. Emmerling (1) fand, dafs die *Abiëtinsäure* gleich rein erhalten wird, ob man das gepulverte Colophonium mit 70procentigem Weingeist übergiefst und die ungelöste krystallinische Masse aus Eisessig umkrystallisirt, oder ob man in die alkoholische Lösung des Colophoniums Salzsäuregas einleitet. Die in beiden Fällen zuletzt aus Alkohol umkrystallisirte Säure schmolz bei 139°, nahe übereinstimmend mit den Angaben Flückiger's (2), Welcher 135° fand. Bei der Behandlung der Abiëtinsäure mit Essigsäureanhydrid oder Acetylchlorid wurde ein wenig charakteristisches Product erhalten, welches jedoch beim Kochen mit Kali Essigsäure lieferte. Mit Brom entstand eine *Dibromabiëtinsäure* $C_{44}H_{62}Br_2O_5$. Bei der Destillation der Abiëtinsäure über Chlorzink ging ein dickes Oel über, welches bei 70 bis 250° siedete. Aus demselben gelang es *Heptylen* abzuscheiden, welches in Heptyljodür übergeführt wurde. Jodwasserstoff greift die Säure nicht an, ebenso ist schmelzendes Kali ohne Einwirkung. Kaliumpermanganat oxydirt sie zu Ameisensäure, Essigsäure und Kohlensäure; Chromsäuregemisch liefert reichliche Mengen von Essigsäure, daneben geringe Mengen von *Trimellithsäure*, keine Isophtalsäure und Terebinsäure.

(1) Ber. 1879, 1441. — (2) JB. f. 1867, 727.

Sulfosäuren der Fettreihe.

Nach T. Hiortdahl (1) *krystallisiren ätherschwefels. Zink* und *Cadmium* monoklin, *ätherschwefels. Kobalt* und *Kupfer* rhombisch. *Isobutylschwefels. Baryum* krystallisirt monoklin.

W. James (2) stellte *Chloräthylensulfosäure* $CH_2Cl.CH_2SO_3H$ durch Oxydation von *Aethylenchlorschwefelcyan* mit rauchender Salpetersäure dar. Letzteres, $ClCH_2.CH_2CNS$, wurde aus Alkohol, Rhodankalium und Aethylenchlorobromid dargestellt; es ist eine farblose, unangenehm riechende Flüssigkeit, die bei 202 bis 203° siedet und sich über 210° zersetzt. Bei — 20° ist sie noch nicht fest; ihre Dämpfe greifen die Augen an. — *Chloräthylsulfons. Baryum* $(C_2H_4ClSO_3)_2Ba + 2H_2O$ krystallisirt in sternförmig gruppirten glänzenden Nadeln; das *Silbersalz* giebt beim Erhitzen mit Ammoniak auf 110 bis 120° *Taurin*: $C_2H_4ClSO_3Ag + NH_3 = C_2H_4(NH_2)SO_3H + AgCl$.

F. Carl (3) erhielt *diisäthions. Ammoniak* $O(CH_2CH_2SO_3NH_4)_2$ neben geringen Mengen einer löslicheren Verbindung $C_4H_{12}S_2NO_7$, die indessen nicht das entsprechende saure Ammoniaksalz ist, als Er *isäthions. Ammoniak* 7 Stunden hindurch auf 210 bis 220° erhitzte. Die braun gewordene Schmelze löst sich fast vollständig in Alkohol, aus dem die neue Verbindung in perlmutterglänzenden Blättchen krystallisirt. Diese Blättchen schmelzen bei 196 bis 198° und bestehen, nach Haushofer, aus feinschuppigen Aggregaten mikroskopischer zweiaxiger Krystalle. Dieselben sind offenbar identisch mit dem Körper, den Seyberth als *Isäthionsäureamid* beschrieben hat (4). Durch Kochen mit Barytwasser wird aus ihnen *diisäthions. Baryum* $C_4H_8S_2O_7Ba + H_2O$ in Form kugeliger Aggregate erhalten, die aus prismatischen Tafeln von klinoaxem Habitus bestehen. Die Auslöschungsrichtungen derselben stehen nahezu parallel und normal zur Prismenaxe; die Krystalle sind ihrem optischen Verhalten nach entweder monoklin oder triklin. Bei 130° ver-

(1) Zeitschr. Kryst. 4, 83. — (2) Ber. 1879, 1360, 2180 (Corresp.); J. pr. Chem. [2] 20, 351; Chem. Soc. J. 35, 806. — (3) Ber. 1879, 1604. — (4) JB. f. 1874, 487; vgl. auch JB. f. 1875, 617.

liert das Salz 1 Mol. Wasser; 1 Thl. des Salzes löst sich bei 14° in 979,4 Thl. 60 procentigem Alkohol (*isäthions. Baryt* braucht 16,4 Thl.).

J. Guareschi (1) stellte *Aethylidendisulfosäure* $CH_3CHS_2O_6H_2$ dar, indem Er *Thialdin* mit Permanganaten oxydirte. Entweder werden 10 g fein gepulvertes Thialdin mit 45 g Kaliumpermanganat und 1 l Wasser geschüttelt, oder, was noch bessere Ausbeute giebt, 10 g Thialdin, 35 g Zinkpermanganat und 300 ccm Wasser. Neben Aethylidensulfosäure bildet sich auch Essigsäure; die Salze der ersteren werden aus der von Schwefelsäure befreiten Flüssigkeit durch Alkohol abgeschieden. Die freie Säure, die sich überdiefs nicht aus *Aethylidenchlorid* und *Ammoniumsulfit* bildet, ist eine ölige stark saure Flüssigkeit und löst sich sehr leicht in Wasser und in Alkohol. Ihre Salze sind wohl krystallisirt und in Wasser löslich; die *Salze* von Magnesium, Zink, Cadmium und Kupfer lösen sich auch in Weingeist. Guareschi beschreibt folgende Salze: $C_2H_4S_2O_6K_2 + 2H_2O$, $C_2H_4S_2O_6Ba + 3H_2O$ $(+ 3{,}5H_2O)$, $C_2H_4S_2O_6Na_2 + H_2O$, $C_2H_4S_2O_6Ca$, $C_2H_4S_2O_6Mg + 5H_2O$, $C_2H_4S_2O_6Cd + 2H_2O$, $C_2H_4S_2O_6Cu + H_2O$. Ferner giebt noch Guareschi die nachstehenden vergleichenden Angaben:

	Aethylidendisulfosäure	Aethylendisulfosäure
Baryumsalz durch Alkohol gefällt	2,5 H_2O	wasserfrei.
„ aus Wasser krystallisirt . . .	3 H_2O	wasserfrei.
1 Thl. Baryumsalz löst sich in Theilen Wasser	8,95 bei 17°	35,1 bei 17°
	7,65 bei 22°	21,6 bei 22°
Natriumsalz enthält	1 H_2O	2 H_2O
Kaliumsalz enthält	2 H_2O	2 H_2O
1 Thl. Kaliumsalz löslich in Theilen Wasser	1,56 bei 17°	2,64 bei 17°.

P. Claesson (2) stellte *Aetherschwefelsäuren* der *mehrwerthigen Alkohole* dar, indem Er letztere nach und nach unter guter Abkühlung in *Chlorschwefelsäure* eintrug. Diese Säuren zersetzen sich in wässeriger Lösung bei gewöhnlicher Tempe-

(1) Gazz. chim. ital. **9**, 75; Ber. 1879, 682 (Corresp.); vgl. JB. f. 1878, 358, 838. — (2) Ber. 1879, 2016 (Corresp.); J. pr. Chem. [2] **20**, 1.

ratur in Schwefelsäure und Alkoholschwefelsäuren niederen Grades; beim Kochen der Lösung zerfallen sie unter Wasseraufnahme in Alkohol und Schwefelsäure. Ihre Salze sind entweder amorph und leicht löslich, oder krystallinisch und schwer löslich, resp. unlöslich. — *Glycoldischwefelsäure* ist eine ölige Flüssigkeit, die sich bei 160° zersetzt und welche in Aether sich nicht löst. Das *Baryum*salz $C_2H_4(SO_4)_2Ba + 2H_2O$ krystallisirt in haarfeinen Nadeln, das *Kalium*salz besteht aus silberglänzenden krystallinischen Massen und ist wasserfrei; die übrigen Salze krystallisiren nicht. — *Glycerintrischwefelsäure* $C_3H_5(SO_4H)_3$, eine schneeweiſse Krystallmasse, ist sehr hygroskopisch und löst sich in Wasser unter Wärmeentwicklung und theilweiser Zersetzung. In wässeriger Lösung geht sie sehr schnell in *Glycerindischwefelsäure* über. — *Erythrittetraschwefelsäure*, krystallinisch, liefert ein *Kalium*salz $C_4H_6(SO_4)_4K_4 + 4H_2O$, welches sechsseitige Tafeln bildet und in kaltem Wasser fast unlöslich, in warmem Wasser leicht löslich ist. Mit Chlorbaryum setzt sich dieses Salz sehr langsam, mit anderen Salzen gar nicht um. Das *Baryumsalz* ($+ 4H_2O$) bildet Prismen, die sich weder in Wasser, noch in Säuren lösen. — *Mannithexaschwefelsäure* war in reinem Zustand nicht zu erhalten; ihr *Baryumsalz* $C_6H_8(SO_4)_6Ba_3 + 5H_2O$ wird als krystallinisch erstarrendes Oel durch Alkohol aus seiner wässerigen Lösung abgeschieden; in festem Zustande ist es unlöslich in Wasser und Säuren; bei 100° zersetzt es sich. Die anderen *Salze* sind amorph und leicht löslich; sie drehen, ebenso wie die freie Säure, die Polarisationsebene nach rechts. Die freie Säure geht in wässeriger Lösung in *Mannittetraschwefelsäure* über; bei längerem Stehen wird auch diese weiter zerlegt. — *Dulcitanschwefelsäure* lieſs sich nicht rein erhalten; ihr *Baryumsalz* $[C_6H_7(SO_4)_5]_2Ba_5 + 6H_2O$ ist ein hygroskopisches amorphes Pulver. — *Dextrosemonochloridtetraschwefelsäure* $C_6H_7O(SO_4H)_4Cl$ entsteht aus *Traubenzucker, Stärke, Dextrin* und *Cellulose*; sie ist eine krystallisirende zerflieſsliche Verbindung, welche die Polarisationsebene stark nach rechts dreht $[\alpha]_D = + 73°$), die durch Wasser zersetzt wird und chlor-

freie Salze liefert. In wässeriger Lösung geht sie bei 24stündigem Stehen in *Dextrosetrischwefelsäure* über.

Aromatische Sulfosäuren.

P. Degener (1) setzte Seine Untersuchung über die Einwirkung *schmelzender Alkalien* auf *aromatische Sulfosäuren* fort (2). Aus *Phenol-o-sulfosäure* entsteht bei Anwendung von Kalihydrat kein *Brenzkatechin*, bei 360° und wenn 24 Mol. KHO auf 1 Mol. phenolsulfos. Kali's genommen werden, bilden sich 20 Proc. der berechneten Menge Brenzkatechin. Bei zu starkem und anhaltendem Erhitzen vermindert sich die Menge des Brenzkatechins; an seiner Stelle entsteht dann Phenol. Natronhydrat liefert eine geringere Ausbeute als Kalihydrat. — *Phenol-p-sulfosäure* wird erst über 366° angegriffen und es entstehen dann Phenol und Diphenol, aber weder Hydrochinon, noch Brenzkatechin. — Aus *Benzolmetadisulfosäure* bildet sich durch schmelzendes Kali bei 170 bis 180° lediglich *Phenol-m-sulfosäure*, erst bei höherer Temperatur entsteht Resorcin und zwar ist dessen Ausbeute bei 235 bis 270° am günstigsten. Auch hier liefert Natron im Allgemeinen geringere Ausbeuten, doch ist bei längerer Schmelzdauer der Unterschied im Verhalten von Kali und Natron weniger merklich.

Nach C. Bodewig (3) krystallisirt *Pseudocumolsulfosäure* monosymmetrisch, *Cymolsulfosäure* gleichfalls monosymmetrisch, *Mesitylensulfosäure* rhombisch.

W. Michler und G. Moro (4) erhielten *Tetramethyldiamidobenzophenon* $CO[C_6H_4N(CH_3)_2]_2$ und *Tetramethyldiamidodiphenylmethan* $CH_2[C_6H_4N(CH_3)_2]_2$ *(Methenyldidimethylanilin)* als Sie zu gelinde erwärmtem *Dimethylanilin* kleine Portionen

(1) Ber. 1879, 2179; J. pr. Chem. [2] 20, 300. — (2) JB. f. 1878, 839. — (3) Zeitschr. Kryst. 3, 381, 382. — (4) Ber. 1879, 1168.

von *Trichlormethylsulfochlorid* (1) fügten. Nach beendeter Reaction wird der grünliche Brei mit Wasserdampf destillirt und dann dem Rückstand durch Aether das Phenon entzogen. Das in Aether Ungelöste wird nun mit Ammoniak und dann abermals — um Dimethylanilin zu entfernen — mit Wasserdampf behandelt; dem nun bleibenden Rückstand entzieht Aether das Methan. Tetramethyldiamidobenzophenon ist eine basische Substanz; es bildet rhomboëdrische Krystalle vom Schmelzpunkt 152° und löst sich leicht in Alkohol und Aether; das *Chloroplatinat* besitzt die Formel $2(C_{17}H_{20}N_2O, HCl)PtCl_4$. — Die Einwirkung von Sulfochlorid auf das Dimethylanilin verläuft wohl nach den Gleichungen : $2\,C_6H_5N(CH_3)_2 + CCl_3SO_2Cl = SO_2 + 2\,HCl + CCl_2[C_6H_4N(CH_3)_2]_2$; $CCl_2[C_6H_4N(CH_3)_2]_2 + H_2O = CO[C_6H_4N(CH_3)_2]_2 + 2\,HCl$. — Bezüglich des Tetramethyldiamidodiphenylmethans bestätigen Michler und Moro die Angaben von Hanhardt und von Döbner (vgl. diesen Bericht, Amine, S. 417); es vereinigt sich leicht mit *Jodmethyl* zu $CH_2[C_6H_4N(CH_3)_2]_2, 2\,CH_3J$, welches in grofsen Krystallen erhalten wird; das entsprechende *Chlorid* bildet Nadeln. Durch Kaliumnitrit und alkoholische Salzsäure wird das Methan in eine bei 165° schmelzende Verbindung übergeführt, welche in gelben Nadeln krystallisirt. — *Methylendidimethylanilin* läfst sich auch aus *Dimethylanilin* durch Fünffach-*Chlorphosphor* erhalten. Dieselbe Verbindung entsteht auch neben *α-Naphtyldimethylamidophenylsulfon* $C_{10}H_7$-SO_2-$C_6H_4N(CH_3)_2$ bei Einwirkung von *α-Naphtalinsulfochlorid* (1 Mol.) auf *Dimethylanilin* (2 Mol.), wie W. Michler und F. Salathé (2) zeigten. Das blaue Reactionsproduct wird mit Wasserdämpfen destillirt und dem halbfesten Rückstand durch verdünnte Salzsäure das Methan entzogen; das Ungelöste giebt an Alkohol das Sulfon ab, welches bei 91° schmilzt und sich leicht in Alkohol und in Aether, nicht in Wasser löst. Beim Erhitzen mit concentrirter Salzsäure auf 180° spaltet sich das Sulfon in Schwefelsäure, Anilin, Naphtalin und Chlormethyl, bei der Behandlung mit

(1) JB. f. 1869, 339. — (2) Ber. 1879, 1789.

Zink und Schwefelsäure zerfällt es in Dimethylanilin und α-Naphtalinsulfhydrat. Durch rauchende Salpetersäure wird das Sulfon in *β-Nitronaphtalinsäure* (1) und *Pentanitrodimethylanilin* $C_6(NO_2)_5N(CH_3)_2$ übergeführt. Das letztere besteht aus gelben, bei 127° schmelzenden Krystallen, die unlöslich in Wasser, schwer löslich in kaltem Alkohol und Eisessig sind. — *β-Naphtalinsulfochlorid* verhält sich gegen Dimethylanilin wie die α-Verbindung. *β-Naphtyldimethyldiamidophenylsulfon* ist leicht löslich in Alkohol und Aether und verhält sich gegen Salzsäure, Zink und Schwefelsäure und gegen Salpetersäure ganz wie das α-Sulfon. — Der Schmelzpunkt von *β-Nitronaphtalinsulfamid* liegt bei 176° nach Michler und Salathé; Clève (2) gab 180° an. — Aehnlich wie die Naphtylsulfochloride reagirt auch *Benzolsulfochlorid* auf *Dimethylanilin;* es bilden sich hierbei nach W. Michler und K. Meyer (3) *Tetramethyldiamidodiphenylmethan*, *Diphenyldimethylamidosulfon* $C_6H_5SO_2C_6H_4N(CH_3)_2$ und in geringer Menge *Methylviolett* (vgl. Hassenkamp, diesen Bericht Seite 430). Das neue Sulfon krystallisirt aus Alkohol in weifsen Nadeln vom Schmelzpunkt 82° und ist in Aether und Benzol leicht, in Wasser nicht löslich. Durch Salzsäure wird es bei 180° in Benzol, Anilin und Chlormethyl gespalten; nascenter Wasserstoff verwandelt es in Benzolsulfhydrat und Dimethylanilin, rauchende Salpetersäure in *Pentanitrodimethylanilin* und ein Gemenge der drei Nitrobenzolsulfosäuren. Die Pentanitroverbindung wird durch Zinn und Salzsäure tiefgreifend verändert. — *p-Tolyldimethylamidophenylsulfon* $C_7H_7 . SO_2 . C_6H_4N(CH_3)_2$ schmilzt bei 95° und löst sich leicht in Alkohol und Aether; es entsteht und verhält sich analog den beschriebenen Sulfonen. Mit rauchender Salpetersäure liefert es ein dreifach nitrirtes Sulfon, welches aus Alkohol in weifsgelben Nadeln krystallisirt.

L. Spiegelberg (4) veröffentlicht eine sehr ausgedehnte Untersuchung über *Derivate* der *Benzolsulfosäure,* in der zum

(1) JB. f. 1876, 674; f. 1875, 648. — (2) JB. f. 1876, 675. — (3) Ber. 1879, 1791. — (4) Ann Chem. 197, 257 bis 306.

Theil schon früher Mitgetheiltes berichtigt und ergänzt wird. — Bei der Darstellung von *p-Brombenzolsulfosäure* nach Goslich (1) wurde auch das Auftreten von *Dibromsulfobenzid* beobachtet. Um die gleichfalls von Goslich beschriebene Nitrobrombenzolsulfosäure zu reduciren, mufs man Zinnchlorür anwenden und hierbei entsteht neben *Amidobrombenzolsulfosäure* (2) $C_6H_3(SO_3H)_{[1]}NH_{2[3]}Br_{[4]}$ auch *Amidodibrombenzolsulfosäure* $C_6H_2(SO_3H)_{[1]}Br_{[2]}Br_{[4]}NH_{2[5]}$, die sich auch aus der Monobromsäure bei Einwirkung von Brom bildet (3). Das *Blei*salz der ersteren Säure ist wasserfrei, das *Calcium*salz (+ $2H_2O$) krystallisirt in leicht löslichen quadratischen Krystallen, das *Silber*salz (+ $0,5H_2O$) bildet braune schiefe rhombische Säulen, die sich in Wasser langsam lösen und schwierig krystallisiren. Wird diese Säure mit Eisessig, Bromwasserstoffsäure und Kaliumnitrit behandelt, so entsteht *Dibrombenzolsulfosäure* $C_6H_3(SO_3H)_{[1]}Br_{[3]}Br_{[4]}, 3H_2O$, welche bereits von Goslich (1) und von Langfurth (4) erhalten wurde; dieselbe verliert bei 130° ihr Krystallwasser, schmilzt bei 67 bis 68,5° resp. 66,5 bis 67,5° und ist auch in entwässertem Zustande nicht hygroskopisch. Ihr *Baryum*salz (+ $2H_2O$) bildet schwer lösliche glänzende Blätter; 100 g seiner Lösung enthalten nach 17 Tagen bei 11° 0,249 g wasserfreies Salz. Das *Blei*salz (+ $2H_2O$) krystallisirt in concentrisch gruppirten weifsen Nadeln. — *Amidodibrombenzolsulfosäure* $C_6H_2(SO_3H)_{[1]}Br_{[2]}Br_{[4]}NH_{2[5]}$ mufs durch Kochen ihres Kaliumsalzes mit Thierkohle gereinigt werden; ihr *Kalium*salz krystallisirt mit 1 Mol., ihr *Baryum*salz mit 6 Mol. Wasser (5). Wird sie mit concentrirter Salzsäure auf 250° erhitzt, so entstehen aus ihr Schwefelsäure, gebromte Benzole und Aniline; beim Erhitzen mit Wasser auf 250° bilden sich Amidobrombenzolsulfosäure und Metamidobenzolsulfosäure; über 250° tritt tiefer gehende Zersetzung ein. — Die aus der zuletzt angeführten Dibromamidosulfosäure gewonnene *Dibromsulfosäure* $C_6H_3(SO_3H)_{[1]}$

(1) JB. f. 1876, 681; f. 1877, 825. — (2) JB. f. 1878, 840, 841. — (3) JB. f. 1874, 675; f. 1875, 633; f. 1877, 836, 840. — (4) JB. f. 1878, 840. — (5) JB. f. 1877, 836, 840.

$Br_{[3]}Br_{[4]}$ ist nach Spiegelberg zu hygroskopisch, als dafs ihr Krystallwassergehalt bestimmt werden könnte; aus concentrirter Lösung wird sie durch Salzsäure in silberglänzenden Blättchen niedergeschlagen. Ihr *Baryumsalz* enthält nur 1 Mol. Krystallwasser. — *Tribrombenzolsulfosäure* $C_6H_2(SO_3H)_{[1]}Br_{[3]}Br_{[4]}Br_{[5]}$, $3H_2O$ giebt ein bei 85,5° schmelzendes *Chlorid*; ihr *Amid* sintert bereits bei 214° zusammen und schmilzt bei 223°. — *Amidotribrombenzolsulfosäure* $C_6H(SO_3H)_{[1]}Br_{[2]}NH_{2[3]}Br_{[4]}Br_{[6]}$ entsteht neben der oben erwähnten Dibromamidosäure; 100 g ihrer Lösung enthalten nach 3 Tagen bei 13° 11,05 g wasserfreie Säure. Bei 6- bis 9 stündigem Erhitzen mit Wasser auf 145° zerfällt sie unter Bildung von wahrscheinlich Bromoform, von Kohlensäure, Ammoniak, *Amidodibromsulfosäure*, Schwefelsäure und braunen Substanzen; aufser diesen entstehen auch weifse, in Wasser unlösliche Nadeln, die bei 114° schmelzen. *Amidodibromsulfosäure* $C_6H_2(SO_3H)_{[1]}Br_{[3]}Br_{[4]}NH_{2[6]}$ wurde aus der entsprechenden Nitroverbindung und diese durch Erhitzen von *Dibromsulfobenzolsäure* $C_6H_3(SO_3H)_{[1]}Br_{[3]}Br_{[4]}$ mit concentrirtester Salpetersäure erhalten (1). Die erste bildet weifse gestreifte rhombische Tafeln, löst sich in Wasser schwer, in Weingeist gar nicht und wird selbst bei 175° nicht angegriffen, von Salzsäure dagegen in einen bei 85° schmelzenden Körper übergeführt. 100 g ihrer Lösung enthalten nach 5 Tagen bei 24° 0,1525 g Säure, nach 3 Tagen bei 10° 0,1089 g. Das *Ammoniumsalz* krystallisirt mit 1 Mol., das *Kalium*salz — dünne Blätter — mit 2 Mol., das *Baryum*salz mit 1 Mol. Wasser; letzteres Salz krystallisirt in flachen rhombischen Prismen; 100 g seiner Lösung enthalten nach 4 Tagen bei 11° 0,6696 g wasserfreies Salz. Das *Calcium*salz bildet schwach gelbliche Nadeln (+ $3H_2O$) oder rhombische Säulen (+ $4H_2O$), das *Blei*salz (+ H_2O) besteht aus drusenförmig verwachsenen länglichen Prismen (100 g Lösung enthalten nach 4 Tagen bei 11° 0,1095 g wasserfreies Salz), das *Silber*salz aus bräunlichen, schwerlöslichen Blättchen. Aus dieser Säure wird durch Eisessig, Kaliumnitrit und Bromwasserstoff das Kalium-

(1) JB. f. 1877, 825.

salz der *Tribrombenzolsulfosäure* $C_6H_2(SO_3H)_{[1]}Br_{3[2,4,6]}$ erhalten. — *Nitrotribrombenzolsulfosäure* $C_6H(SO_3H)_{[1]}Br_{[2]}NO_{2[3]}Br_{[4]}Br_{[6]}$, $3H_2O$ wird durch einstündiges Erhitzen voriger Säure mit concentrirtester Salpetersäure dargestellt; sie entsteht neben *Nitrotribrombenzol* vom Schmelzpunkt 93° und bildet wasserhelle schiefe rhombische Säulen, die nicht an der Luft, wohl aber über Schwefelsäure verwittern; wasserhaltig schmilzt sie bei 90 bis 125°, wasserfrei bei 140 bis 141°. Das *Ammonium*salz ist wasserfrei; ebenso das in Blättern krystallisirende *Kalium*salz; das *Baryum*salz (+ $3H_2O$) bildet Rosetten oder Nadeln, die sich in heifsem Wasser leicht lösen. 100 g Lösung enthalten nach 3 (6) Tagen bei 10,5° (9°) 0,676 (0,668) g wasserfreies Salz. 100 g Lösung des *Calcium*salzes (+ $4,5H_2O$) enthalten nach 2 Tagen bei 10° 1,9617 g wasserfreies Salz; die gelben derben Prismen des *Silber*salzes färben sich am Licht dunkler; das *Chlorid* krystallisirt endlich aus Aether in Blättchen, die bei 143° schmelzen; das *Amid* ist in Wasser schwer, in Weingeist leicht löslich; es schmilzt bei circa 260° und färbt sich bei 250° braun. — Die entsprechende *Amidotribrombenzolsulfosäure* besteht aus Prismen (+ $1,5H_2O$) oder feinen Nadeln (+ $1H_2O$); sie löst sich leicht in Wasser und Alkohol, schwer in Aether und giebt beim Erhitzen mit Wasser auf 195° ein Gemenge von Di- und Tribromamidosäure. Ihr *Ammoniaksalz* ist wasserfrei, ihr *Kalium*salz (+ H_2O) bildet rhombische Säulen, das *Baryum*salz in Wasser schwer lösliche wasserfreie Blätter, das *Calcium*salz (+ $3,5H_2O$) leicht lösliche Prismen oder Blätter, das *Blei*salz (+ $2H_2O$) schwerlösliche Nadeln, das *Silber*salz (+ $0,5H_2O$) eine aus Nadeln bestehende blätterige Krystallmasse. 100 g Barytsalzlösung enthalten nach 3 Tagen bei 2° 0,1031 g Salz. Die *Diazo*verbindung $C_6Br_3HSO_3N_2$ besteht aus mikroskopischen gelben Nadeln. Aus ihr wird die *Tetrabrombenzolsulfosäure* $C_6H(SO_3H)_{[1]}Br_{4[2,3,4,5]}$ erhalten, die bereits von Lenz (1) dargestellt worden ist, doch schmilzt das *Amid* nicht bei 181°, sondern es sintert erst bei 240° unter Bräunung zusammen. 100 g

(1) JB. f. 1876, 637.

Lösung des *Baryum*salzes (wasserfrei) enthalten nach 3 Tagen bei 14° 0,0180 g Salz; für das *Calcium*salz (+ 3,5 H_2O) ist die entsprechende Zahl 0,2359. — Beim gelinden Erwärmen mit concentrirtester Salzsäure entsteht neben Nitrobrombenzolen aus dieser Säure die entsprechende *Nitrotetrabrombenzolsulfosäure*, feine, leicht lösliche Nadeln, die bei 126° das eine Mol. Krystallwasser verlieren und bei 171 bis 173° schmelzen. Das *Ammonium*salz ist wasserfrei, das *Kalium*salz (+ H_2O) besteht aus mikroskopischen Tafeln, das *Baryum*salz (+ 4 H_2O) aus Prismen oder (+ 9 H_2O) aus Nadeln; 100 g seiner Lösung enthalten bei 12° nach 4 Tagen 0,2168 g wasserfreies Salz; das *Calcium*salz (+ H_2O) bildet weiſse verfilzte Nadeln, die an der Luft zu einer hornartigen Masse eintrocknen; das *Blei*salz (+ 2 H_2O) krystallisirt in schwer löslichen, schwach gelben mikroskopischen Tafeln, die sich bei 150° zersetzen. Die Prismen des *Chlorids* schmelzen bei 172° bis 173°; die Blättchen des *Amids* bräunen sich bei circa 260°. — *Amidotetrabrombenzolsulfosäure* $C_6(SO_3H)_{[1]}Br_{4[2,3,4,5]}NH_{2[6]}$ + 2 H_2O besteht aus holzig verwebten Nadeln, die sich in Wasser leicht lösen, bei 125° wasserfrei werden und sich bei 130° zersetzen. Mit Wasser erhitzt zersetzt sich die Säure bereits bei 135°. Das *Kalium*salz (+ H_2O) krystallisirt in glänzenden Blättchen, die bei 125° wasserfrei werden, bei 145° sich zersetzen; das *Baryum*salz (+ H_2O) besteht aus mikroskopischen, büschelförmig geordneten, schwerlöslichen Nadeln (100 g Lösung nach 4 Tagen bei 10° 0,0148 g wasserfreies Salz), das *Calcium*salz (+ 2 H_2O) aus weiſsen Blättchen. Die *Diazo*verbindung, ein hellgelbes Pulver, welches aus mikroskopischen Nadeln besteht, färbt sich am Licht oberflächlich roth. Aus ihr stellten Heinzelmann und Spiegelberg (1) *Pentabrombenzolsulfosäure* dar. Frühere Angaben (2) berichtigend, zeigen Sie, daſs diese Säure ½ Mol. Krystallwasser enthält, bei 140° erweicht, bei 190° schmilzt und leicht löslich in Wasser ist; ihre concentrirte wässerige Lösung erstarrt über Schwefelsäure zu einer graugelben krystallinischen weichen Masse. Das wasser-

(1) Ann. Chem. 197, 306. — (2) JB. f. 1876, 649; f. 1878, 846.

freie *Kaliumsalz* besteht aus gelblichen Nadeln und Blättern, die bei Anwesenheit von Kaliumcarbonat sehr wenig sich lösen. Durch häufiges Umkrystallisiren werden an den Enden zugespitzte mikroskopische Tafeln sowie schiefe Säulen erhalten, die zu glänzenden Blättchen vereinigt sind. Aus der heifsen concentrirten Lösung scheiden sich auf Zusatz des gleichen Volumens concentrirter Salzsäure glänzende Blättchen aus, die 1 Mol. Krystallwasser enthalten. Das *Baryumsalz* (+ H_2O) ist in Wasser schwer löslich; es besteht aus mikroskopischen sechsseitigen rhombischen Tafeln oder schiefen Prismen. 100 g seiner Lösung enthalten nach 3 Tagen 0,009 g wasserfreies Salz. Das *Chlorid* schmilzt bei 153 bis 154° und erstarrt bei 130 bis 131° wieder; aus Aether krystallisirt es in schiefen rhombischen Prismen oder in concentrisch gruppirten Blättchen; das *Amid* krystallisirt in Blättchen, die sich bei 245° bräunen, aber bei 290° noch nicht schmelzen. In Wasser ist es schwer, in Alkohol leicht löslich; aus letzterem krystallisirt es in Warzen. — Die *Pentabrombenzolsulfosäure* sowohl von Beckurts (1) wie von Langfurth (2) war durch *Tetrabrombenzolsulfosäure* verunreinigt, da die *Amidotetrabrombenzolsulfosäure* $C_6H(SO_3H)_{[1]}Br_{3[2,3,4]}NH_{2[5]}Br_{[6]}$ leicht zu bromärmeren Säuren reducirt wird.

W. Lenz (3) setzte seine Untersuchungen über *Fluorbenzolsulfosäure* fort (4). Seinen neuen Angaben zufolge verbindet sich *p-Diazobenzolsulfosäure* nicht mit Fluorwasserstoffsäure, doch scheint sie dieselbe recht fest zurückzuhalten. Zur Darstellung der Fluorbenzolsulfosäure verwendet man zweckmäfsig eine Diazoverbindung, die nur aus Flufssäure umkrystallisirt worden ist. Neben der Fluorbenzolsulfosäure bilden sich in erheblicher Menge orangefarbene oder rosenrothe Farbstoffe, welche die Reindarstellung von Salzen ungemein erschweren. Nur das *Chlorid* und *Amid* konnten rein dargestellt werden. Ersteres, $C_6H_4FlSO_3Cl$, schmilzt bei 36°; es besteht aus farblosen rhombischen Tafeln oder langen Nadeln, die sich in Chloroform, Aether und Benzol leicht lösen. Die Lösung in Chloroform setzt nur sehr schwierig

(1) JB. f. 1876, 649. — (2) JB. f. 1878, 845. — (3) Ber. 1879, 580. — (4) JB f. 1877, 824.

Krystalle ab. Dieses Chlorid besitzt einen reizenden, haftenden Geruch und wird durch Wasser nur schwer zersetzt. — Das *Amid* bildet rhombische Platten oder lange zarte Nadeln vom Schmelzpunkt 123°; es löst sich leicht in Aceton, Weingeist und Aether, weniger leicht in Benzol und Wasser. — Durch Filtrirpapier, welches Holzschleifstoff enthält, werden diese Fluorverbindungen intensiv gelb gefärbt. — Lenz macht darauf aufmerksam, daſs bei den halogenisirten Sulfochloriden und Sulfamiden der Parareihe die Schmelztemperaturen mit zunehmendem Molekulargewicht steigen und zwar bei den Amiden für die nächstschwereren Halogenatome fast genau um je 20°.

Nach W. Michler und G. Blattner (1) bilden sich *Trinitrobenzolsulfanilid* $C_6H_4(NO_2)SO_2NHC_6H_3(NO_2)_2$ oder $C_6H_3(NO_2)_2SO_2NHC_6H_4(NO_2)$ und *o-Mononitrobenzolsulfosäure* beim Behandeln von *Benzolsulfanilid* mit rother rauchender Salpetersäure. Die Trinitroverbindung krystallisirt aus Eisessig in schwach gelben, bei 210° schmelzenden Nadeln; sie löst sich schwer in kaltem, leichter in heiſsem Alkohol. — *o-Mononitrosulfamid* (2) schmilzt nach wiederholtem Umkrystalliren bei 191°. — Bei Anwendung von Salpeterschwefelsäure entstehen dieselben Producte, nur überwiegt dann die Sulfosäure.

Fr. Wiesinger (3) erhitzte *o-Diazobenzoësäure* mit alkoholischer *schwefliger Säure* und erhielt dadurch *o-Sulfobenzoësäure*. Das in kleinen farblosen Nadeln krystallisirende, sehr lösliche *Baryum*salz besitzt die Zusammensetzung $C_6H_4\left\{\begin{matrix}SO_3\\CO_2\end{matrix}\right\}Ba + 2H_2O$.

Nach C. Laar (4) krystallisirt *Sulfanilsäure* auch in *monosymmetrischen* Platten mit 2 Mol. Wasser. Ihr *Natrium*salz krystallisirt mit $2H_2O$, das *Kalium*salz mit $1^1/_2H_2O$, das *Ammonium*salz gleichfalls mit $1^1/_2H_2O$, das *Baryum*salz mit $3^1/_2H_2O$, das *Kupfer*salz mit $4H_2O$. Das *Anilin*salz $2C_6H_4NH_2SO_3H$.

(1) Ber. 1879, 1167. — (2) Vgl. JB. f. 1871, 661, 666; f. 1872, 642; f. 1875, 680; f. 1876, 682. — (3) Ber. 1879, 1349. — (4) J. pr. Chem. [2] 20, 242; Ber. 1879, 2176.

C_6H_7N zersetzt sich bei 150° und beim Kochen mit Wasser. — Wirkt *Phosphorpentachlorid* auf das in Benzol suspendirte Kaliumsalz ein, so entsteht eine Verbindung $C_6H_4(SO_2Cl)(NH . POCl_2)$, die zwar nicht rein erhalten wurde, deren Constitution sich jedoch aus der ihrer Derivate ergiebt. Durch Alkohol wird sie in *Phosphanilidsulfonsäureäther* $C_6H_4(SO_2C_2H_5)(NH . PO(OC_2H_5)_2)$ übergeführt, der bei 102° schmelzende Nadeln bildet. Der entsprechende *Methyläther* bildet bei 114° schmelzende Schüppchen. Beim Kochen mit Wasser zersetzen sich diese Aether in Sulfanilsäure und Aetherphosphorsäure, resp. Phosphorsäure und Alkohol. Aus *dibromsulfanils. Kalium* wird ein Chlorid erhalten, welches sich mit Alkohol zu $C_6H_2Br_2(SO_2Cl)(NHPO(OC_2H_5)_2)$ umsetzt; diese Verbindung wird von Wasser sehr leicht angegriffen. — *Dimethylsulfanilsäureäthyläther* $C_6H_4N(CH_3)_2SO_3C_2H_5$ krystallisirt in glänzenden Schüppchen, die bei 85° schmelzen. *Dimethylsulfanilsäure* zersetzt sich erst gegen 200°; ihr *Baryumsalz* krystallisirt in luftbeständigen breiten Nadeln (+ $3H_2O$) oder in schnell verwitternden Platten (+ $11H_2O$) (1). — Durch Oxydation von sulfanils. Kalium mit Kaliumpermanganat entsteht *Azobenzoldisulfosäure,* deren *Kaliumsalz* $[C_6H_4SO_3K]_2N_2 + 2,5H_2O$ in kaltem Wasser ziemlich schwer löslich ist. Mit Chlorbaryum und mit Silbernitrat giebt die Lösung dieses Salzes orangefarbene krystallinische Niederschläge; durch Zinnchlorür wird sie beim Erwärmen entfärbt.

O. Zander (2) veröffentlicht eine ausgedehnte Abhandlung über *Amidobenzoldisulfosäuren,* der folgendes Neue zu entnehmen ist. Aus *Sulfanilsäure* und *Orthoamidosulfobenzolsäure* (3) entsteht durch Erhitzen mit rauchender Schwefelsäure auf 180° *Disulfanilsäure,* die schon früher als *β-Amidobenzoldisulfosäure* (4) beschrieben worden ist. Den vorhandenen Angaben ist Folgendes beizufügen. Die *freie Säure* $C_6H_3(SO_3H)_{[1]}(SO_3H)_{[3]}(NH_2)_{[4]}$ krystallisirt mit 2 Mol. Wasser und giebt mit Brom das bei

(1) JB. f. 1873, 664; f. 1874, 682. — (2) Ann. Chem. **198**, 1. — (3) JB. f. 1874, 675; f. 1875, 633. — (4) JB. f. 1876, 655; f. 1877 845.

118,5° schmelzende Tribromanilin. *Neutrales Ammoniumsalz* (+ H_2O) kleine gelbliche sechsseitige Säulen; *saures* Salz (+ $2H_2O$) grofse weifse Warzen, an Luft sich röthlich färbend. *Neutrales Kaliumsalz* (+ H_2O) harte gelbliche Warzen; *saures Salz* (+ H_2O) seideglänzende weifse Nadeln. *Saures Baryumsalz* (+ H_2O). *Neutrales Calciumsalz* (+ $2H_2O$) kleine weifse Nadeln und Warzen, *saures*, wasserfrei, concentrische Nadeln und mikroskopische Blättchen. Das *saure Bleisalz* krystallisirt auch mit (1 H_2O). *Neutrales Silbersalz*: wasserfrei, gut ausgebildete concentrisch gruppirte Prismen. — Die Salze der *Diazodisulfanilsäure*, $C_6H_3(SO_3N_2)SO_3H$, sind ziemlich leicht löslich; das *Ammoniumsalz* ist wasserfrei; *Calciumsalz* (+ $2H_2O$), feine, an der Luft gelb werdende Nadeln; aus ihm wurde *m-Benzoldisulfosäure* (1) gewonnen. — *β-brombenzoldisulfos. Baryum* (+ $4H_2O$) besteht aus weifsen nadeligen Warzen; *Silbersalz*, wasserfrei, bräunliche concentrisch gruppirte Prismen (2). — In verdünnter Lösung mit 1 Mol. *Brom* behandelt giebt *Disulfanilsäure* Tribromanilin (Schmelzpunkt 118,5°), *Dibromsulfanilsäure* $C_6H_2(SO_3H)_{[1]}Br_{[3]}Br_{[5]}(NH_2)_{[4]}$ (3) und *Bromdisulfanilsäure* $C_6H_2(SO_3H)_{2[1,3]}(NH_2)_{[4]}Br_{[5]}$ + H_2O. Letztere Säure bildet kleine Warzen oder seideglänzende Nadeln, die an der Luft verwittern und in Wasser leicht, in Alkohol schwer löslich sind. Ihre neutralen Salze lösen sich leicht, die sauren schwerer. *Neutrales Ammoniumsalz* (+ $2H_2O$), gut ausgebildete hellgelbe sechsseitige Prismen, die mit concentrirter Salpetersäure explodiren. *Neutrales Kaliumsalz* (+ $2H_2O$), gelbliche, concentrisch gruppirte Blättchen. *Neutrales Baryumsalz* (+ $3H_2O$); *saures* Salz (+ $5H_2O$) Warzen. *Saures Bleisalz* (+ $5H_2O$). — *Diazobromdisulfanilsäure* $C_6H_2Br(SO_3N_2).SO_3H$, $2H_2O$ krystallisirt in rhombischen und in quadratischen Tafeln, die sich in Wasser und Weingeist leicht lösen. Das *Kaliumsalz* (+ $3H_2O$) bildet zugespitzte mikroskopische Prismen. — Aus *m-diazobenzoldisulfos. Kalium* entsteht nach Zander beim Erhitzen mit

(1) JB. f. 1876, 658. — (2) Ueber diese Säure vgl. auch JB. f. 1875, 628. — (3) JB. f. 1876, 673.

Alkohol nicht *o-Disulfobenzolsäure*, sondern *saures oxäthylbenzoldisulfos. Kalium* $C_6H_3(OC_2H_5)S_2O_6KH$. Das entsprechende *neutrale* Salz (+ H_2O) bildet kleine gelbe Nadeln oder harte braune Krusten. *Neutrales Baryumsalz* harte gelbe Warzen oder Krusten aus vierseitigen Säulen (+ $3H_2O$), oder Krystallmehl (+ $2H_2O$); leicht löslich in Wasser. Das *Chlorid* krystallisirt aus Aether in sechsseitigen Tafeln, schmilzt bei 106 bis 108° und scheint mit Benzol eine Verbindung einzugehen; das *Amid* besteht aus weifsen Nadeln oder Warzen, die bei 233° schmelzen. Die *freie* Säure ist sehr hygroskopisch. — Aus Metadiazodisulfobenzolsäure wurde eine hygroskopische *Brombenzoldisulfosäure* erhalten, deren *Chlorid* (grofse in Aether schwer lösliche Tafeln) bei 104°, deren *Amid* (seideglänzende, in heifsem Wasser leicht lösliche Blättchen) bei 210° schmilzt; das neutrale *Baryumsalz* (+ $3H_2O$) und *Bleisalz* (+ H_2O) bilden Krystallkrusten.

P. Griefs (1) berichtet über eine *Trimethylsulfanilsäure* (oder besser *Sulfanilbetaïn*) $(C_6H_4 . SO_3)N(CH_3)_3$ (2). Zu ihrer Darstellung löst man *Sulfanilsäure* in concentrirter wässeriger Kalilauge, fügt Methylalkohol zu und dann überschüssiges Jodmethyl und läfst das Ganze in der Kälte stehen, bis die alkalische Reaction der Flüssigkeit durch Jodmethyl nicht mehr aufgehoben wird. Nach dem Abdestilliren des Methylalkohols scheidet sich auf Zusatz einer Jodkaliumjodlösung das *Perjodid* der neuen Base in goldgrünen Blättchen aus. Dieses Perjodid wird in alkoholischer Lösung mit Schwefelwasserstoff zersetzt; die filtrirte und mit Ammoniak neutralisirte Flüssigkeit dampft man darauf bis zum Krystallisationspunkte ein. Nach dem Umkrystallisiren aus Wasser, in dem sie leicht löslich ist, besteht die *Base* aus glänzendweifsen vierseitigen Blättchen, die sich nur sehr wenig in Alkohol, fast gar nicht in Wasser lösen und die in Aether unlöslich sind; dieselben schmecken schwach bitter und reagiren neutral. Salze scheint die Base nicht zu bilden;

(1) Ber. 1879, 2116. — (2) JB. f. 1873, 784; f. 1874, 852; f. 1875, 784.

dagegen liefert sie eine gut charakterisirte Goldchloridverbindung und ein in gelbrothen sechsseitigen Tafeln krystallisirendes, leicht lösliches *Chloroplatinat* $[C_6H_4 . SO_3 . N . (CH_3)_3 . HCl]_2PtCl_4 + 8 H_2O$. Beim Erhitzen zersetzt sich die neue Verbindung in eine schwere ölige Base und unter Abscheidung von Kohle.

C. Senhofer (1) versuchte in *Polysulfosäuren* durch Schmelzen mit *Kalihydrat* die *Sulfogruppen* nach und nach durch *Hydroxyle* zu ersetzen. *Phenoltrisulfosäure* wird bei 200 bis 210° in Kohlensäure und schweflige Säure, *Disulfobenzoësäure* bei 160° in Dioxybenzoësäure übergeführt; wird dagegen *phenoltrisulfos. Kalium* in möglichst wenig heifsem Wasser gelöst und mit der dreifachen Menge Aetzkali circa $^1/_2$ Stunde auf 150° erhitzt, so entsteht *β-phenoldisulfos.* Salz. *β-phenoldisulfos. Baryum* $C_6H_3(OH)S_2O_6Ba + 4 H_2O$ verliert bei 160° die Hälfte, bei 180° drei Viertel des Krystallwassers; das *Kalisalz* ($+ 3^1/_2 H_2O$) verliert bei 100° $3 H_2O$, das *Bleisalz* ($+ 4H_2O$) bei 160° $3^1/_2 H_2O$; ersteres krystallisirt in feinen Nadeln, letzteres in langen Prismen; beide sind in Wasser leicht löslich. Die *β-Phenoldisulfosäure* selbst bildet eine syrupöse Masse, die wenig Neigung zum Krystallisiren zeigt und sich nicht ohne Zersetzung trocknen läfst. Die bis jetzt bekannte α-Phenoldisulfosäure wird durch Kalihydrat erst gegen 300° in eine schwefelhaltige Säure verwandelt, die sich aus wässeriger Lösung durch Aether nicht extrahiren läfst und deren Lösung durch Eisenchlorid tief grün, auf nachfolgenden Zusatz von Soda blau, dann violett, endlich roth wird. β-Phenoldisulfosäure geht schon gegen 240° beim Schmelzen mit Kali in eine *Dihydroxylbenzolsulfosäure* über, deren Lösung sich durch Eisenchlorid rothviolett färbt; diese Färbung wird durch Soda und durch Schwefelsäure zum Verschwinden gebracht. Die freie Säure besitzt, bei 100° getrocknet, die Formel $C_6H_3(OH)_2 SO_3H + H_2O$; sie krystallisirt aus Wasser in Nadeln, die beim Trocknen oberflächlich opak werden und beim Erhitzen über 100° schmelzen; dieselben sind äufserst hygroskopisch. Das *Baryumsalz* ($+7 H_2O$) krystallisirt in leicht löslichen rhombischen

(1) Wien. Acad. Ber. (2. Abth.) 78, 677.

Tafeln, das *Kalisalz* (+ $2H_2O$) in langen harten Nadeln, die, bei 100° wasserfrei, bei 280° schmelzen; das *Zinksalz*, grofse Prismen, enthält 27 Mol. Wasser, von denen 16 Mol. bei 100°, 6 Mol. bei 190° entweichen, die übrigen Moleküle werden selbst über 200° zurückgehalten. Die langen dünnen Blättchen des *Bleisalzes* sind leicht löslich; von den 8 Mol. Wasser entweichen 6 bei 120°, 2 bei 230°. Versuche, in dieser Säure die Sulfogruppe durch Wasserstoff oder durch Hydroxyl zu ersetzen, führten zu keinen befriedigenden Resultaten. (Vgl. Seite 750 bis 751.)

V. Tedeschi (1) erhielt *Resorcindisulfosäure*, indem Er *Resorcin* mit 2 Thl. eines Gemenges von rauchender Schwefelsäure und Schwefelsäureanhydrid behandelte (2). Derselbe gewann beim Neutralisiren der aus dem Bleisalz durch Schwefelwasserstoff erhaltenen Säurelösung mit Baryumcarbonat ein *Baryumsalz* $C_6H_2(SO_3)_2Ba(OH)_2 + 3H_2O$, aus dessen Lösung ein basisches Salz sich beim Eindampfen nicht ausschied. Das neutrale Salz besteht aus farblosen Nadeln, die sich in Wasser leicht, in Alkohol nicht lösen und welche bei 120° wasserfrei werden. Von krystallisirter Säure ausgehend, erhielt Tedeschi das unlösliche Barytsalz. — Das *Kaliumsalz* (+ H_2O) krystallisirt nach v. Lang monoklin. a : b : c = 1,3272 : 1 : 0,64; ac = 108°42'; beobachtet: 100, 110, 110, 011. Die Krystalle sind nach Axe c verlängert. — Die Lösung des neutralen Barytsalzes giebt mit Barythydrat eine Fällung. — Beim Schmelzen mit Kalihydrat liefert die Resorcindisulfosäure geringe Mengen von *Phloroglucin* und amorphe Substanzen; bei Anwendung von Natronhydrat entstehen nur Spuren von Phloroglucin.

L. Barth und M. v. Schmidt (3) stellten *Dihydroxylbenzolmonosulfosäure* $C_6H_3(OH)_2SO_3H$ dar durch kurzes Erhitzen von *α-phenoldisulfos. Kali* mit überschüssigem Kalihydrat auf circa 300°. Es bilden sich hierbei auch noch in untergeordneter Menge *Brenzcatechin* und *Protocatechusäure*. Die Lösung der Schmelze wird angesäuert, mit Aether ausgezogen und nach dem Neutralisiren durch Bleizucker von Schwefel-

(1) Ber. 1879. 1267. — (2) JB. f. 1876, 660. — (3) Ber. 1879, 1260.

säure und Salzsäure befreit. Aus dem eingeengten Filtrat wird die neue Sulfosäure durch Bleiessig als Bleisalz abgeschieden; vor dem Zersetzen mit Schwefelwasserstoff mufs der Niederschlag längere Zeit mit heifsem Wasser ausgewaschen werden. Die freie *Dihydroxylbenzolsulfosäure* krystallisirt bei freiwilligem Verdunsten ihrer wässerigen Lösung in bräunlich gefärbten Nadeln; in Alkohol ist sie leicht, in Aether nicht löslich; bei 100° verliert sie ihr Krystallwasser und wird amorph. Mit Eisenchlorid giebt ihre wässerige Lösung eine sehr intensive Grünfärbung; auf Zusatz von Natriumcarbonat geht die Färbung durch blau und violett in roth über. Das *Kalisalz* ist wasserfrei und krystallisirt in glänzenden concentrisch gruppirten Prismen; das *Natronsalz* (+ H_2O) wird bei 150° wasserfrei; das *Baryumsalz* wird neben syrupösen Abscheidungen in Form graubrauner Rosetten aus wässeriger Lösung erhalten; aus Alkohol krystallisirt es weifs und wasserfrei. Die übrigen Salze konnten in reinem Zustande nicht dargestellt werden. Beim Schmelzen des Kalisalzes mit Aetzkali tritt fast vollständige Zerstörung ein. — Erhitzt man α-phenoldisulfos. Natrium mit der 5fachen Menge Aetznatron auf 300 bis 310°, so bildet sich neben syrupösen Substanzen und der beschriebenen Dihydroxylmonosulfosäure in gröfserer Menge *Protocatechusäure*, welche nach Barth und v. Schmidt bei 194° schmilzt; aus der wässerigen Lösung ihres Barytsalzes läfst sich mit Aether Protocatechusäure extrahiren. — Die Dihydroxylmonosulfosäure giebt beim Verschmelzen mit Aetznatron Protocatechusäure, Brenzcatechin und syrupöse Substanzen. (Vgl. Seite 749.)

R. Otto (1) erhielt *Sulfobenziddisulfosäure* $C_{12}H_8(SO_3H)_2SO_2$, indem Er *Sulfobenzid* (1 Mol.) mit 2 Mol. *Monochlorschwefelsäure* auf 120° erhitzte (2). Das *Baryumsalz* krystallisirt aus heifsem Wasser in weifsen schweren Krystallen mit 5 Mol. Wasser, welche bei 140° entweichen. Wurden 3 Mol. Monochlorschwefelsäure bei gewöhnlichem Druck in Reaction gebracht, so blieb der Erfolg derselbe.

(1) Ber. 1879, 214. — (2) JB. f. 1878, 861.

Nach P. Claesson und K. Wallin (1) entsteht bei Einwirkung von *Monochlorschwefelsäure* (2,8 Thl.) auf Toluol (1,12 Thl.) ein Gemenge aller drei Toluolsulfosäuren und Sulfochloride, welches mit Hülfe der Amide und durch Ausfrierenlassen des *p-Sulfochlorids* in seine Componenten zerlegt wurde (2). Das Toluol läfst man zweckmäfsig nach und nach zu der abgekühlten Chlorschwefelsäure fliefsen. Entgegen den Angaben Fahlberg's (S. 754) kommen Claesson und Wallin zu dem Schlufs, dafs in der That *m-Toluolsulfosäure* und *m-Toluolsulfamid* (3) einheitliche Verbindungen sind. Claesson und Wallin geben dann eine eingehende Beschreibung der Salze der drei Säuren, welche hier zum Theil wiedergegeben werden soll.

Para	Meta	Ortho
$C_7H_7SO_3H + H_2O$. Dicke Blättchen oder flache Prismen, zerfliefsl.	$C_7H_7SO_3H + H_2O$. Dünne Schuppen, zerfliefslich.	$C_7H_7SO_3H + 2H_2O$. Dünne Blätter, zerfliefslich.
$KC_7H_7SO_3 + H_2O$. Salpeterähnliche Prismen, leicht löslich.	$KC_7H_7SO_3 + H_2O$. Feine Nadeln oder Blätterwarzen, sehr leicht löslich.	$KC_7H_7SO_3 + H_2O$. Tafeln, leicht löslich.
$NaC_7H_7SO_3 + 3H_2O$. Rectanguläre Tafeln, leicht löslich.	$NaC_7H_7SO_3 + H_2O$ (?). Lange Blätter, sehr leicht löslich.	$NaC_7H_7SO_3 + H_2O$. Tafeln, leicht löslich.
$AgC_7H_7SO_3$. Lange Tafeln, leicht löslich.	$AgC_7H_7SO_3$. Prismen oder Blätter, leicht löslich.	$AgC_7H_7SO_3$. Dünne Schuppen, schwer löslich.
$Ca(C_7H_7SO_3)_2 + 4H_2O$. Wahrscheinlich monokline leicht lösl. Prismen.	$Ca(C_7H_7SO_3)_2 + 3H_2O$. Lange feine Nadeln.	$Ca(C_7H_7SO_3)_2$. Schwerlösliche Blätter.

(1) Ber. 1879, 1348. — (2) JB. f. 1878, 885; dieser Bericht S. 754. — (3) JB. f. 1877, 850.

Para	Meta	Ortho
$Ba(C_7H_7SO_3)_2 + H_2O$. Feine Nadelbündel, 1 Thl. in 4,8 Thl. Wasser von 12°.	$Ba(C_7H_7SO_3)_2 + H_2O$ (2). Krystall. undeutlich, 1 Thl. in 4,4 Thl. Wasser von 12°.	$Ba(C_7H_7SO_3)_2 + H_2O$ (1). Dünne Blätter, 1 Thl. in 26 Thl. Wasser von 12°.
$Pb(C_7H_7SO_3)_2$. Lange Nadeln, ziemlich leicht löslich.	$Pb(C_7H_7SO_3)_2 + 8 H_2O$ (3). Rechtwinkelige Tafeln, leicht löslich.	$Pb(C_7H_7SO_3)_2 + H_2O$ (4). Krystallschuppen, schwerlöslich.
$Mg(C_7H_7SO_3)_2 + 6 H_2O$.	$Mg(C_7H_7SO_3)_2 + 8 H_2O$.	$Mg(C_7H_7SO_3)_2 + 7 H_2O$.
$Zn(C_7H_7SO_3)_2 + 6 H_2O$. Vierseitige zugespitzte Prismen.	$Zn(C_7H_7SO_3)_2 + 7 H_2O$. Rechtwinkelige Blätter.	$Zn(C_7H_7SO_3)_2 + 7 H_2O$. Grofse Prismen.
$Cd(C_7H_7SO_3)_2 + 6 H_2O$. Grofse rechtwinkelige Tafeln.	$Cd(C_7H_7SO_3)_2 + 5 H_2O$. Kleine schiefwinkelige Tafeln.	$Cd(C_7H_7SO_3)_2 + 2 H_2O$. Kleine rechtwinkelige Tafeln, sehr leicht löslich.
$Mn(C_7H_7SO_3)_2 + 6 H_2O$. Rechtwinkelige Tafeln.	$Mn(C_7H_7SO_3)_2 + 7 H_2O$. Tafeln, strahlige Bündel.	$Mn(C_7H_7SO_3)_2 + 2 H_2O$. Quadratische Tafeln.
$Cu(C_7H_7SO_3)_2 + 6 H_2O$. Nadeln und schiefwinkelige Tafeln.	$Cu(C_7H_7SO_3)_2 + 4 H_2O$. Blätter.	$Cu(C_7H_7SO_3)_2 + 4 H_2O$. Sechsseitige Blätter.
$C_7H_7SO_2NH_2$. 1 Thl. in 515 Thl. Wasser von 9°. 1 Thl. in 13,5 Thl. Alkohol von 5°. Schmelzpunkt 136°. Kleine Blätter.	$C_7H_7SO_2NH_2$. 1 Thl. in 248 Thl. Wasser von 9°. 1 Thl. in 5,7 Thl. Alkohol von 5°. Schmelzpunkt 107 bis 108°. Längliche Blätter.	$C_7H_7SO_2NH_2$. 1 Thl. in 958 Thl. Wasser von 9°. 1 Thl. in 28 Thl. Alkohol von 5°. Schmelzpunkt 153 bis 154. Quadratische Octaëder oder Prismen.

F. H. S. Müller (5) stellte die *Toluolsulfosäuren („Sulfisäuren“)* aus den entsprechenden Diazoverbindungen durch

(1) Nach Terry und Hübner, JB. f. 1871, 672, leicht löslich. — (2) Krystallisirt mit $2 H_2O$ nach Pagel, JB. f. 1874, 693; f. 1875, 744 und v. Pechmann, JB. f. 1874, 694. — (3) Krystallisirt nach Pagel mit 2, nach v. Pechmann mit 1 Mol. H_2O. — (4) Enthält nach Terry $4 H_2O$; nach diesem ist auch das Orthocalciumsalz leicht löslich. — (5) Ber. 1879, 1348.

schweflige Säure dar. Er giebt folgende Zusammenstellung der Schmelzpunkte :

	Para-	*Ortho-* *sulfosäure*	*Meta-*
Chlorid	69°	flüssig	flüssig
Amid	137°	153°	107°
Anilid	103°	136°	72°
Toluidid	113°	134°	108°.

Nach C. Fahlberg (1) ist es nicht möglich, *Toluol-o-sulfamid* und *Toluol-p-sulfamid* durch Krystallisation von einander zu trennen; es bilden sich Gemenge mit constantem Schmelzpunkte, von denen eines in feinen Nadeln (120° Schmelzpunkt), das andere in Blättchen und Nadeln (108° Schmelzpunkt) krystallisirt. Aus dem letzteren besteht auch das von Beckurts (2) beschriebene *Toluol-m-sulfamid,* da es bei der Oxydation mit der vierfachen Menge Kaliumpermanganat *Anhydro-o-sulfaminbenzoësäure, p-Sulfaminbenzoësäure* und das saure Kaliumsalz von *o-Sulfobenzoësäure* liefert. — In dem flüssigen Toluolsulfochlorid wies Fahlberg Toluolortho- und -parasulfochlorid und aufserdem Toluoldisulfochlorid nach. Er benutzte zur Trennung die verschiedene Löslichkeit der Amide in Wasser; *Toluoldisulfamid* (Schmelzpunkt 186 bis 187°) ist das löslichste und ist wohl mit der von Blomstrand (3) dargestellten Verbindung identisch. Ein Amid vom selben Schmelzpunkt wird auch durch Erhitzen von *Toluol-p-sulfochlorid* mit concentrirter Schwefelsäure erhalten : $C_6H_4(CH_3)SO_2Cl + SO_4H_2 = C_6H_3(CH_3)(SO_3H)_2 + HCl$. (Vgl. S. 752.)

C. Fahlberg und J. Remsen (4) erhielten bei 6- bis 8stündigem Erwärmen von *o-Toluolsulfamid* mit Kaliumpermanganat (4 Thl.) und Wasser (100 Thl.) auf dem Wasserbade *Anhydro-o-sulfaminbenzoësäure* und *o-Sulfobenzoësäure.* Die erstere scheidet sich beim Ansäuern der eingeengten Lösung mit

(1) Ber. 1879, 1048; vgl. auch Fahlberg und Remsen, folgende Abhandlung. — (2) JB. f. 1877, 850. Daselbst auch Literaturangaben. — (3) JB. f. 1872, 596, 599; vgl. auch JB. f. 1871, 676; f. 1878, 663. — (4) Ber. 1879, 469.

Salzsäure ab, während das saure Kaliumsalz der letzteren beim Eindampfen des Filtrats in grofsen monoklinen Krystallen erhalten wird. Anhydroorthosulfaminbenzoësäure $C_6H_4\left\{\begin{matrix}CO\\SO_2\end{matrix}\right\}NH$ ist in kaltem Wasser schwer, in Alkohol und in Aether leicht löslich; ihre Lösungen schmecken süfser als Rohrzucker; sie schmilzt bei 220° unter theilweiser Zersetzung, wird von Fünffach-Chlorphosphor selbst bei höherer Temperatur nicht angegriffen und ist auch gegen alkoholische Salzsäure beständig; beim Schmelzen mit Kali geht sie in Salicylsäure über. Durch Basen entstehen aus ihr unter Wasseraufnahme Sulfaminbenzoate, welche gleichfalls süfs schmecken und aus denen durch Säuren die Anhydroverbindung regenerirt wird. *Sulfaminbenzoës. Baryum* ($+ 4,5 H_2O$) besteht aus glänzenden, sternförmig geordneten leicht löslichen Nadeln, die an der Luft 1,5 Mol. Wasser verlieren. Das *Magnesiumsalz* ($+ 6,5 H_2O$) krystallisirt aus Wasser und aus Alkohol in leicht löslichen derben klaren Nadeln; das *Bleisalz* ist syrupös; die sehr leicht löslichen Salze der Alkalien krystallisiren in feinen Nadeln. — *o-Sulfobenzoësäure* kann auch aus Anhydroorthosulfaminbenzoësäure durch Erhitzen derselben mit concentrirter Salzsäure auf 150° erhalten werden; sie bildet grofse monokline Tafeln, die sich bei 240° unter Schmelzung zersetzen. Das saure Baryumsalz $(C_6H_4SO_3CO_2H)_2Ba + 2,5 H_2O$ krystallisirt in Nadeln. Wird das neutrale Kaliumsalz mit Phosphorpentachlorid, das entstehende Chlorid mit Ammoniak, die Lösung des Amids mit Salzsäure behandelt, so bildet sich die oben beschriebene Anhydroverbindung. — Aus *o-Sulfobenzoësäure* und *Natriumformiat* wurde nicht Phtalsäure, sondern eine schwefelhaltige Substanz erhalten. — Beim Erhitzen von *p-Sulfaminbenzoësäure* mit Salzsäure bildet sich *p-Sulfobenzoësäure* und keine Benzoësäure. — Fahlberg und Remsen drücken den besprochenen Oxydationsvorgang durch folgende Gleichungen aus: $4 C_6H_4(CH_3)(SO_2NH_2) + 15 O + 6 KHO = 2 C_6H_4(SO_2NH_2)CO_2K + 2 C_6H_4(SO_3K)CO_2K + 2 N + 11 H_2O$; $C_6H_4(SO_2NH_2)CO_2K + C_6H_4(SO_3K)CO_2K + 2 HCl = C_6H_4[(CO)(SO_2)]NH + C_6H_4(COOH)SO_3K + 2 KCl + H_2O$.

Toluol-o-sulfiamid krystallisirt nach O. Mügge (1) tetragonal und zwar pyramidal-hemiëdrisch. a : b : c = 1 : 1 : 0,7666. Beobachtete Flächen p = Pπ(111) und a = $\frac{1}{r}$ $\frac{\infty P 3}{2}\pi$(310). Fundamentalwinkel p : p = 117°22′. Meistens herrscht p vor, vielfach sind jedoch die Krystalle gänzlich verzerrt, besonders bei vorherrschendem a. Keine deutliche Spaltbarkeit. Optisch einaxig, positiv, nicht sehr starke Doppelbrechung.

Nach R. Otto (2) ist *Sulfotoluidid* (3) *Di-p-toluolsulfon*, da es durch Oxydation von *Di-p-toluolsulfür* (4) mit Kaliumpermanganat (1 Thl.) in essigs. Lösung (30 Thl. Acet. conc. Pharm. Germ.) erhalten wird. Diparatoluolsulfür selbst, durch Destillation des Bleimercaptids von Paratoluolsulfhydrat dargestellt, bildet kleine weiſse blumenkohlartig gruppirte Nadeln, die sich in heiſsem Alkohol, Benzol, Eisessig und in Aether leicht, in Wasser nicht lösen. Toluolsulfür schmilzt bei 56 bis 57° und destillirt unzersetzt über 360°. Hiernach sind die früheren Angaben zu berichtigen. — Diparatoluolsulfon siedet bei 404,6 bis 405,2° (713,9 mm Barometerstand und 0°).

L. Jackson und Fl. White (5) berichtigen und vervollständigen ältere Angaben über einige *p-Chlorbenzyl*verbindungen. *p-Chlorbenzylsulfos. Natrium* $C_6H_4ClCH_2SO_3Na$ krystallisirt nach Ihnen aus Wasser in farblosen Krystallen, die leicht in Wasser, wenig in Alkohol löslich sind und welche nach F. A. Gooch dem triklinen System angehören [Kante 100—001 : 110—001 = 141°; 100—101 : 1̄10—001 = 147°; 100—001 : 1̄10—001 = 72°]. Das *Kalium*salz (6) gleicht dem Natriumsalz; es ist gleichfalls wasserfrei, jedoch etwas löslicher in Alkohol. Das *Baryum*salz (+ 2 H_2O) krystallisirt in weiſsen, mäſsig löslichen Nadelbündeln, das *Calcium*salz (+ 7 H_2O) in rhombischen, würfelähnlichen Krystallen, die sich leicht in

(1) Inauguraldissertation, Göttingen 1879; Ann. Phys. Beibl. 3, 850. — (2) Ber. 1879, 1175. — (3) JB. f. 1870, 531; f. 1877, 559; f. 1878, 385, 859. — (4) JB. f. 1869, 404; f. 1877, 372. — (5) Am. Acad. Proc. 1879, 306. — (6) Böhler, JB. f. 1868, 609.

Wasser lösen und im Vacuum nur 2 Mol. Wasser, die übrigen bei 160° verlieren. Das *Kupfer*salz (+ 2 H_2O) besteht aus blafsgrünen Nadelbündeln, das *Blei*salz (+ H_2O) aus weifsen Nadelsternen, die sich nicht leicht in Wasser lösen. Auch zwei *basische Bleisalze* wurden erhalten; $(C_7H_6ClSO_3)_2Pb_3O_2$ bildet kugelige Aggregate, $C_7H_6ClSO_3PbOH$, H_2O weifse Schuppen; ersteres entsteht bei freiwilligem Verdunsten einer mit Bleihydroxyd behandelten Lösung des neutralen Salzes, letzteres krystallisirt aus einer gleichen heifsen concentrirten Lösung. *p-Chlorbenzylsulfosäure* selbst krystallisirt in quadratischen Platten, die sich schnell gelb färben und dann bei 108° schmelzen; das *Chlorid*, weifse breite Krystalle, riecht aromatisch, schmilzt bei 85,5° und ist in Aether und Alkohol, in letzterem wohl unter Zersetzung, löslich. Bei der Darstellung der freien Säure wurde das Auftreten von *Chlorsulfonen* (1) nicht beobachtet; als Nebenproduct entstand ein schwefelfreier, bei 55° schmelzender Körper. — *p-Chlorbenzylsulfid* $(C_6H_4ClCH_2)_2S$ (2) krystallisirt aus Alkohol in dicken weifsen langen Nadeln, die bei 42° schmelzen; es läfst sich nicht unzersetzt verflüchtigen, ist fast unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol, Aether, Benzol, Eisessig und Schwefelkohlenstoff. Aus alkoholischer Lösung setzt es sich oft ölförmig ab. In Eisessiglösung wird es durch Chromsäure zu *Di-p-chlorbenzylsulfon* (1) $(C_6H_4ClCH_2)_2SO_2$ oxydirt, welches sich auch schon beim Verweilen des Sulfids an der Luft bildet. Die kleinen Nadeln schmelzen bei 165°, sind in Wasser unlöslich und in den sonst üblichen Lösungsmitteln leicht löslich. Das Sulfon sublimirt ohne Zersetzung. — *p-Chlorbenzylmercaptan* (3) ist ein farbloses Oel, welches in einer Kältemischung zu Nadeln vom Schmelzpunkt circa 20° erstarrt. Es riecht ungemein unangenehm und ist mit Wasserdämpfen flüchtig. Das *Mercaptid* $(C_6H_4ClCH_2S)_2Hg$ krystallisirt in weifsen Nadeln, die bei 160° zusammensintern und sich schwärzen; in heifsem Alkohol sind dieselben wenig löslich, noch weniger in Aether,

(1) Vogt und Henninger, JB. f. 1872, 590. — (2) Pauly, JB. f. 1873, 400. — (3) Neuhof, JB. f. 1867, 669.

Benzol, Eisessig und Schwefelkohlenstoff. — *p-Chlorbenzyldisulfid* $(C_6H_4ClCH_2)_2S_2$ schmilzt bei 59; es bildet flache weifse Nadeln, die sich nicht in Wasser, dagegen in Alkohol, Eisessig, Aether, Benzol, Schwefelkohlenstoff und Ligroïn lösen. Es wird nach den üblichen Methoden erhalten. — *p-Chlorbenzyldisulfidioxyd* $(C_6H_4ClCH_2)_2S_2O_2$ ist eine wachsähnliche, nach und nach krystallinisch werdende Substanz, die bei 120° schmilzt und sich gegen Lösungsmittel wie das Disulfid verhält.

C. Brunner (1) erhielt *Kresolmonosulfosäure* beim Verschmelzen von *toluoldisulfos. Kalium* (1 Thl.) (2) mit Kalihydrat (2 Thl.) und wenig Wasser. Die Temperatur der Schmelze war 205°; erst gegen 190° begann die Umsetzung. Die mit Schwefelsäure angesäuerte Lösung der Schmelze befreit man mittelst Aether von geringen Salicylsäuremengen, neutralisirt sie alsdann mit Kaliumcarbonat, entfernt aus ihr durch Krystallisation das Kaliumsulfat, säuert sie abermals an, dampft sie bis zur breiigen Consistenz ein und fügt ihr Alkoholäther zur vollständigen Abscheidung des Kaliumsulfats zu. Zur Reinigung der Sulfosäure stellt man das *Baryum*salz $[C_6H_3(CH_3)(OH)SO_3]_2Ba + H_2O$ dar; dasselbe ist sehr krystallisationsfähig; aus Wasser krystallisirt es in kleinen Prismen, die in Alkohol unlöslich sind und bei 170° wasserfrei werden. Ihre wässerige Lösung giebt mit Barytwasser keinen Niederschlag, mit Eisenchlorid eine blauviolette Färbung. Die *Säure* krystallisirt in federbartartigen Formen, die bei 100° noch $^1/_2$ Mol. Wasser enthalten; über 100° erhitzt bräunt sich die schon bei 80 bis 81° schmelzende Säure; sie ist hygroskopisch, in Alkohol und Aether leicht löslich und giebt in wässeriger Lösung mit Eisenchlorid eine Färbung, die auf Zusatz von Mineralsäuren und von Alkohol verschwindet. Die in heifsem Alkohol leicht löslichen wohlausgebildeten Prismen des *Kaliumsalzes* $C_7H_7O_4KS + 2H_2O$ blähen sich bei 120° auf und schmelzen bei 225 bis 230° ohne Zersetzung; von schmelzendem Kali wird dieses Salz erst gegen 260 bis 270° angegriffen. Das *Bleisalz* $[C_7H_7O_4S]_2Pb + 3H_2O$ ist in Was-

(1) Wien. Acad. Ber. (2. Abth.) 79, 665. — (2) JB. f. 1872, 596.

ser und heifsem Alkohol leicht löslich, bildet seideglänzende Nadeln und verliert bei 160° sein Wasser. Das *Kupfersalz* $[C_7H_7O_4S]_2Cu + 8H_2O$ krystallisirt in grofsen klaren Tafeln, das *Silbersalz* in wasserfreien, concentrisch gruppirten, lichtempfindlichen Nadeln, das *Zinksalz* in grofsen Prismen, die von 10½ Mol. Wasser 8½ bei 100°, die beiden anderen bei 190° verlieren. Das *Calciumsalz* $(+ 1\frac{1}{2}H_2O)$ besteht aus sternförmig vereinigten Nadeln, die bei 110° wasserfrei werden; die Tafeln oder Blättchen des *Natriumsalzes* enthalten 2 Mol. Wasser, das *Ammoniumsalz* und *Cadmiumsalz* krystallisiren in Prismen oder Nadeln. — Zur Darstellung von *Disulfobenzoësäure* empfiehlt Brunner folgende Methode (1). 8 Thl. toluoldisulfos. Baryum und 16 Thl. Kaliumdichromat werden in 44 Thl. Wasser gelöst und nach dem Erkalten nach und nach 24 ccm concentrirter Schwefelsäure zugefügt. Nachdem die sehr heftige Reaction vorüber, behandelt man successive mit Calciumcarbonat, Barythydrat und Kohlensäure; das letzte Filtrat dampft man nach dem Uebersättigen mit Essigsäure zur Trockne, zieht den Rückstand mit Alkohol aus, nimmt das Ungelöste mit Wasser auf, versetzt die Lösung mit basischem Bleiacetat und behandelt dann den in Wasser suspendirten Niederschlag mit Schwefelwasserstoff. Die so erhaltene Lösung der freien Säure neutralisirt man nun zu zwei Drittel mit Kaliumcarbonat, fügt das andere Drittel hinzu und dampft zur Krystallisation. Es scheidet sich dann *saures disulfobenzoës. Kalium* $C_6H_3CO_2H(SO_3K)_2 + H_2O$ in harten prismatischen Krystallen ab; dasselbe ist ziemlich schwer löslich; bei 160° wird es wasserfrei. Das *neutrale Kaliumsalz* $(+ 2H_2O)$ besteht aus grofsen, leichtlöslichen Prismen, die auch bei 160° entwässert werden; das leicht lösliche, in Nadeln krystallisirende *Baryumsalz* verliert seine 7 Mol. Krystallwasser bei 210°; das *Kupfersalz* verliert bei 170° 5, bei 215° weitere 2 Mol. Wasser, es besteht aus mikroskopischen Krystallen. Das *Calciumsalz* bildet feine, leicht lösliche Nadeln. Bei 180° wird durch Kalihydrat das neutrale Kaliumsalz in eine

(1) JB. f. 1872, 596.

Sulfoxybenzoësäure übergeführt, deren *Kaliumsalz* in feinen, astartig gruppirten Nadeln erhalten wird; die Lösung dieses Salzes giebt mit Eisenchlorid eine blutrothe Farbenreaction und mit basischem Bleiacetat einen Niederschlag. Mit Aetzkali auf 230° erhitzt geht es in eine *Dioxybenzoësäure* über, welche wahrscheinlich mit der von Blomstrand (1) und von Ascher dargestellten (2) identisch ist. Ihr *Baryumsalz* krystallisirt beim Verdunsten seiner Lösung im Vacuum in büschelförmigen Nadeln der Zusammensetzung $[C_6H_3(OH)_2CO_2]_2Ba + 2^1/_2 H_2O$, die bei 100° wasserfrei werden und beim Erhitzen mit Bimsstein *Resorcin* geben. Höchst wahrscheinlich ist auch die hier beschriebene *Kresolsulfosäure* mit der von Hayduck (3) und von Engelhardt und Latschinoff angeführten *o-Kresol-p-sulfosäure* identisch (4).

P. Spica (5) erhielt aus *Cumol* (aus Cuminsäure dargestellt) neben der gewöhnlichen *Cumolsulfosäure* eine andere, deren Barytsalz löslicher ist und die Formel $(C_6H_4C_3H_7SO_3)_2Ba + 3$ od. $3{,}5 H_2O$ besitzt. Aus ihm läſst sich ein *Amid* gewinnen, aus dem durch Oxydation mit Permanganat eine Sulfamincarbonsäure entsteht, welche beim Verschmelzen Salicylsäure liefert; die gewöhnliche Cumolsulfosäure liefert auf diesem Wege *p-Oxybenzoësäure.* Das dem neuen Baryumsalz entsprechende *Cumophenol* krystallisirt nicht und siedet bei 218,5° (corr.); bei der Oxydation des aus ihm dargestellten Aethylderivates bildet sich *Aethylsalicylsäure,* während aus dem festen Cumophenol *Aethyl-p-oxybenzoësäure* erhalten wird.

L. B. Hall und Ira Remsen (6) fanden, daſs *Cymolsulfamid* bei der Oxydation mit Chromsäure (7) *Sulfamin-p-toluylsäure* liefert (267° Schmelzpunkt). Letztere geht beim

(1) JB. f. 1872, 599. — (2) JB. f. 1871, 617. — (3) JB. f. 1874, 701; f. 1875, 745. — (4) JB. f. 1869, 410, 451; vgl. auch über eine isomere Kresolsulfosäure Jenssen, JB. f. 1874, 688. — (5) Gazz. chim. ital. 9, 433; Ber. 1879, 2367 (Corresp.); vgl. JB. f. 1868, 618. — (6) Ber. 1879, 1432. — (7) JB. f. 1878, 388, 792, 851.

Schmelzen mit Kalihydrat in *α-Oxy-p-toluylsäure* (1) und *Oxyterephtalsäure* über (2). Wird die Sulfaminparatoluylsäure mit Kaliumpermanganat (5 Thl. in 100 Thl. Wasser) oxydirt, so scheidet sich auf Zusatz von Salzsäure zu der Lösung saures *sulfoterephtals. Kalium* $C_6H_3(CO_2H)_2SO_3K + H_2O$ aus; dasselbe krystallisirt in Nadeln oder gut ausgebildeten Platten. Das entsprechende *Baryumsalz* (+ H_2O) ist in Wasser schwer löslich. Nimmt man dagegen die Oxydation in alkalischer Lösung vor oder verwendet man direct sulfamintoluyls. Kalium, so bilden sich nur geringe Mengen von sulfoterephtals. Kali; das Hauptproduct besteht alsdann aus *anhydrosulfaminterephtals. Kalium* $C_6H_3(COOK)\left\{\begin{matrix}CO\\SO_2\end{matrix}\right\}NH$, H_2O, welches in dicken Prismen krystallisirt und bei 240° unter Verlust von 1 Mol. Wasser undurchsichtig wird. — In ähnlicher Weise oxydirten I. Remsen und R. D. Coale (3) *Sulfamin-m-toluylsäure* : 5 g dieser Säure wurden mit 20 g Permanganat, 190 ccm Wasser und 10 ccm concentrirter Kalilauge 8 Stunden auf dem Wasserbad erhitzt. Aus der entfärbten und concentrirten Lösung scheidet Salzsäure *Anhydrosulfaminisophtalsäure* (4) $C_6H_3(CO_2H)\left\{\begin{matrix}SO_2\\CO\end{matrix}\right\}NH$ vom Schmelzpunkt 283,5° ab; das entsprechende *Kaliumsalz* $C_6H_3(CO_2K)\left\{\begin{matrix}SO_2\\CO\end{matrix}\right\}NH + 2\,H_2O$ besteht aus schwer löslichen, gut ausgebildeten Krystallen. Den Neutralisationsversuchen zufolge geht in alkalischer Lösung dieses Salz in *sulfaminisophtals.* Salz über.

Diesen Angaben gegenüber bemerkt O. Jacobsen (5), daſs bei Oxydation von *Sulfamin-m-toluylsäure* durch Kaliumpermanganat auch ohne Zusatz von Alkali *Sulfaminisophtalsäure* entstehe und diese Sulfaminisophtalsäure (aus der bei 130° getrockneten Verbindung $C_6H_3(CO_2Ag)_2SO_2NHAg$ dargestellt)

(1) JB. f. 1878, 785. Nach Hall und Remsen krystallisirt *oxyparatoluyls. Blei* mit 1,5 H_2O. — (2) JB. f. 1877, 768. — (3) Ber. 1879, 1436. — (4) JB. f. 1878, 858. — (5) Ber. 1879, 2316.

spaltet nach Ihm selbst bei 125° kein Wasser ab. Jacobsen hält demzufolge Seine früheren Angaben (1) vollkommen aufrecht und macht ferner darauf aufmerksam, daſs in der Sulfaminisophtalsäure durch die Lassaigne'sche Reaction ebensowenig der *Stickstoff* sich nachweisen lasse, wie in der von Remsen als Sulfoïsophtalsäure betrachteten Verbindung. Ein Gleiches gilt für andere Sulfamide, für Rhodankalium, Thioharnstoff, Taurin, Cystin u. s. w. Beim Erhitzen dieser Substanzen mit Alkalimetall entsteht nicht Cyanid, sondern Rhodanid. Um auf sie jene Methode anzuwenden, muſs man sie vor dem Erhitzen mit Alkalimetall mit der 4- bis 5 fachen Menge Eisenpulver zusammenschmelzen.

Derselbe (2) berichtet eingehend über die Einwirkung von schmelzendem *Kalihydrat* auf *Mesitylensulfosäure*. Die Angaben von Fittig und Hoogewerff, daſs bei niederer Temperatur sich vorzüglich *Oxymesitylensäure* und nur wenig Phenol, bei höherer Temperatur dagegen vorwiegend Phenol bilde (3), bestätigt Jacobson und erklärt dieſs dadurch, daſs bei hoher Temperatur das Phenolkalium schmilzt, und, indem es sich über dem Kalihydrat ablagert, sich der oxydirenden Wirkung desselben entzieht. Das Phenol, welches Fittig und Hoogewerff als *Xylenol* betrachteten, erkannte Jacobsen als identisch mit dem *Mesitol* von Biedermann und Ledoux (4). *Dibrommesitol* $C_9H_{10}Br_2O$ wird durch Einwirkung von trockenem Brom auf Mesitol bei niederer Temperatur, oder von Brom (10 Thl.) und Jod (1 Thl.) auf in Eisessig (15 Thl.) gelöstes Brommesitol bei gewöhnlicher Temperatur erhalten. Es krystallisirt aus Alkohol in groſsen farblosen spröden Prismen, die bei 150° (corrigirt) schmelzen und wird von Alkalien und Alkalicarbonaten ohne verändert zu werden aufgenommen. In heiſsem Wasser ist es wenig löslich; es ist auch ohne Zersetzung nicht flüchtig. Wirkt feuchtes Brom auf Mesitol, so entsteht die von Fittig und Hoogewerff als *Dibromxylenol* beschrie-

(1) JB. f. 1878, 853. — (2) Ann. Chem. **195**, 265 bis 292. — (3) JB. f. 1869, 418. — (4) JB. f. 1875, 433.

bene Verbindung, die indessen nach Jacobsen aus *Dibrom-m-xylochinon* $C_8H_6O_2Br_2$ besteht. Ihre rhombischen goldgelben Blätter schmelzen bei 174°; bei vorsichtigem Erhitzen sublimirt das Chinon in blauschillernden goldgelben Blättern; in Wasser und Carbonaten ist es unlöslich, in Alkalien löst es sich mit gelber oder brauner Farbe und aus diesen Lösungen extrahirt Aether nach dem Ansäuern eine rothgelbe krystallinische Verbindung, deren durch Natriumamalgam entfärbte Lösungen an der Luft sich wieder braunroth färben. — Mesitol wird durch Kalihydrat leicht in *Oxymesitylensäure* $C_6H_2(CO_2H)_{[1]}(OH)_{[2]}(CH_3)_{2[3,5]}$ übergeführt. Der Schmelzpunkt derselben liegt bei 179°; ihr *Calciumsalz* krystallisirt nach Jacobsen mit 4 Mol. Wasser; das *Zinksalz* (+ $2H_2O$) ist in der Hitze weniger löslich wie bei gewöhnlicher Temperatur und bildet vierseitige Prismen oder würfelige Krystalle; das *Kupfersalz* ist ein hellgrüner schwerlöslicher Niederschlag und geht leicht in basisches Salz über; das *Kaliumsalz* und das *Ammoniumsalz* sind wasserfrei; ersteres krystallisirt in glasglänzenden Nadeln, letzteres in kurzen Prismen, die bei 100 bis 110° Ammoniak verlieren; ihre Lösung färbt sich mit Eisenchlorid dunkelblau oder giebt mit demselben einen blauen Niederschlag; neutrale *Bleisalze* geben einen krystallinischen schwerlöslichen, *Quecksilberoxydsalze* einen leichter löslichen krystallinischen Niederschlag; das flockig sich ausscheidende *Silbersalz* krystallisirt aus Wasser in feinen Nadeln. *Oxymesitylensäuremethyläther* ist eine ölige, bei 0° nicht erstarrende Flüssigkeit von aromatischem Geruch; der Aether ist schwerer als Wasser und mit Wasserdämpfen leicht flüchtig. — Beim Erhitzen mit concentrirter Salzsäure auf 200 bis 205° spaltet sich *Oxymesitylensäure* in Kohlensäure und flüssiges (1, 3, 4) *m-Xylenol* (1); ihr *Baryumsalz* giebt beim Erhitzen mit Kalk Metaxylol und ein Gemenge von zwei Phenolen. — War das zur Darstellung der Oxysäure dienende mesitylensulfos. Kalium aus käuflichem Acetonmesitylen dargestellt und nicht sorgfältig gereinigt, so entstehen, den Schmelzpunkt

(1) JB. f. 1878, 579.

der Oxymesitylensäure herabdrückend, *p*- und *o-Homosalicylsäure* (1). — *Mesitolschwefels. Kalium* giebt beim Verschmelzen mit Kalihydrat gleichfalls Oxymesitylensäure. — Die *erste* aus flüssigem *Metaxylenol* entstehende *Sulfosäure* (2) wird selbst bei hoher Temperatur von Kalihydrat nicht angegriffen, die *zweite* liefert leicht *p-Homosalicylsäure (Oxytoluylsäure)* und besitzt deshalb wohl die Formel $C_6H_2(CH_3)_{[1]}(SO_3H)_{[2]}(CH_3)_{[3]}(OH)_{[4]}$. *Aethyldimethylbenzolsulfos. Kalium* (3) liefert eine Oxysäure beim Verschmelzen, die mit Wasserdämpfen leicht flüchtig ist, Eisenchlorid blau färbt, in langen Nadeln vom Schmelzpunkt 147 bis 149° krystallisirt und wahrscheinlich die Formel $C_6H_2(C_2H_5)_{[1]}(CO_2H)_{[3]}(OH)_{[4]}(CH_3)_{[5]}$ besitzt. — Wird *Oxymesitylensäure* lang andauernd und bei mäfsiger Hitze mit Kali geschmolzen, so entstehen *Oxytrimesinsäure* und *Oxyuvitinsäure* (3), welche beide mit Wasserdämpfen nicht flüchtig sind und sich auch bei der Darstellung der Oxymesitylensäure als Nebenproducte bilden. Oxyuvitinsäure krystallisirt in baumförmig verzweigten, schwach gelben Nadeln, die bei 225 bis 235° erst erweichen, dann schmelzen (bei Anwendung gröfserer Mengen tritt bei 275° plötzliches Schmelzen ein; die über 230° erhitzte Säure erstarrt nicht krystallinisch) und sich leicht in Alkohol und Aether, nicht in Chloroform, Benzin und Benzol lösen. 100 Thl. Wasser nehmen bei 12° 0,13 Thl., bei 100° 5,2 Thl. Säure auf. Da dieselbe bei 200° durch Salzsäure in *o-Kresol* und Kohlensäure (unter gleichzeitiger Entstehung eines aminähnlichen Farbstoffes) gespalten wird, besitzt sie die Formel $C_6H_2(CH_3)_{[1]}(OH)_{[2]}(CO_2H)_{2[3,5]}$. Ihr *Baryumsalz* ist eine leicht lösliche, durchscheinende Masse; das schwer lösliche *Cadmiumsalz* bildet sternförmige Gruppen von Nadeln und Blättern; das

(1) Engelhardt und Latschinoff, JB. f. 1869, 574; Ihle, JB. f. 1876, 597; Tiemann und Schotten, JB. f. 1878, 575. Von der Anwesenheit dieser Säuren rühren wohl die Differenzen in den Angaben Fittig und Hoogewerff's und Biedermann und Ledoux' über Oxymesitylensäure her. — (2) JB. f. 1878, 579, 580. — (3) Vgl. Böttinger, JB. f. 1876, 603; f. 1877, 787.

Natriumsalz besteht aus wasserhaltigen, bei gewöhnlicher Temperatur schmelzenden Tafeln; seine Lösung giebt mit *Eisenchlorid* einen braunen Niederschlag oder eine kirschrothe Färbung, mit *Silbernitrat* einen gelatinösen Niederschlag, der sich in Ammoniak und schwer in heifsem Wasser löst, mit *neutralem Bleiacetat* einen krystallinischen, in Essigsäure löslichen, mit *basischem Bleiacetat* einen amorphen unlöslichen Niederschlag, mit *Kupfersulfat* eine hellgrüne Fällung. *Oxyuvitinsäuredimethyläther* krystallisirt aus Weingeist in langen Nadeln vom Schmelzpunkt 79°; er ist mit Wasserdämpfen flüchtig.

O. Widmann (1) erhielt *Tetrachlornaphtalin-β-Sulfochlorid* $(C_{10}H_7SO_2Cl)Cl_4$, indem Er trockenes *Chlor* so lange auf eine Lösung von *β-Naphtalinsulfochlorid* in Benzol oder Chloroform einwirken liefs, bis die Gewichtszunahme 2 Mol. Chlor betrug. Läfst man die Lösung nach einiger Zeit von selbst verdunsten, so hinterbleibt das Chlorid, durchtränkt mit einem Oele, welches durch alkoholische Kalilauge in *Dichlornaphtalin-β-Sulfosäure* übergeführt wird. Das Tetrachlorid, welches sich gerade so verhält, reinigt man durch Umkrystallisiren aus Eisessig und Chloroform; es bildet glänzende farblose harte Würfel, die bei 131° schmelzen und sich in Schwefelkohlenstoff, Chloroform und kochendem Eisessig leicht, in Wasser nicht lösen. *Dichlornaphtalin-β-Sulfochlorid* wird in ähnlicher Weise erhalten. Das als Rohproduct entstehende Oel mufs indessen mit alkoholischem Kali verseift werden, das dichlornaphtalin-β-sulfosaure Kali wird nach dem Umkrystallisiren aus Wasser mit Fünffach-Chlorphosphor behandelt und das Sulfochlorid aus Benzol umkrystallisirt. Es schmilzt bei 133° und besteht aus feinen weifsen Nadeln, die sich beim Erhitzen mit Wasser im geschlossenen Rohr in die entsprechende Säure verwandeln. In Benzol und Schwefelkohlenstoff ist das Chlorid leicht löslich. Beim Erhitzen mit Fünffach-Chlorphosphor bildet sich aus ihm *ζ-Trichlornaphtalin*, eine destillirbare, bei 56° schmelzende Verbindung, die sich in Alkohol schwer, in Benzol leicht, in Wasser

(1) Ber. 1879, 959; vgl. JB. f. 1877, 405.

nicht löst; sie krystallisirt in feinen weifsen Nadeln; beim Erhitzen mit Salpetersäure vom spec. Gewicht 1,2 auf 150 bis 160° liefert sie wahrscheinlich *Nitrodichlorphtalsäure*. — *Dichlornaphtalin β-Sulfosäure* (1) ist in kaltem Wasser wenig löslich; auch ihre *Salze* sind in Wasser schwer löslich und krystallisiren, je nach der Temperatur der Mutterlauge, mit wechselnden Mengen Krystallwasser. — Das *Kaliumsalz* (+ 5 H_2O) scheidet sich in haarfeinen Nadeln ab, wenn eine in der Wärme nicht gesättigte Lösung sich abkühlt; im Exsiccator verliert es 4,5 Mol. Wasser, den Rest erst bei 140°. Bei 14° löst es sich in 40 Thl. Wasser. $2(C_{10}H_5Cl_2SO_3K) + 5H_2O$ krystallisirt beim Abkühlen siedend heifser concentrirter Lösungen in kleinen prismatischen Krystallen, die das letzte Molekül Wasser erst bei 140° verlieren. $2(C_{10}H_5Cl_2SO_3K) + 3H_2O$ wird in Form weifser Krystallaggregate beim Eindampfen der Lösung auf dem Wasserbad erhalten. Das letzte Molekül Wasser verliert es erst bei 140°. Das *Ammoniumsalz* krystallisirt in verfilzten feinen Nadeln oder, wenn die Lösung bei 60 bis 70° verdampft wird, in sechsseitigen länglichen mikroskopischen Tafeln. — Das *Silbersalz* (+ H_2O) ist sehr schwer löslich; es verliert sein Wasser bei 120°. — Das *Baryumsalz* (+ 4 H_2O), gleichfalls schwer löslich, bildet feine Nädelchen, die 1,5 Mol. Wasser im Exsiccator, den Rest erst bei 150° abgeben. — Das *Calciumsalz* (+ 2 H_2O) krystallisirt in weifsen Nadeln; das Krystallwasser entweicht erst bei 200°; 1 Thl. Salz fordert 760 Thl. Wasser von 15° zum Lösen. — Das *Bleisalz* (+ 4 H_2O) besteht aus sehr schwer löslichen Nadeln; 1,5 Mol. Wasser verlieren dieselben erst bei 200°, die anderen bereits im Exsiccator. 1 Thl. verwittertes Salz löst sich in 450 Thl. Alkohol (spec. Gewicht 0,82). — Das *Mangansalz* (+ 7 H_2O), bräunliche, glänzende Blätter, ist sehr schwer löslich; 5,5 Mol. Wasser verliert es an trockener Luft, den Rest erst bei 180°. — Das *Zinksalz* (+ 13 H_2O) besteht aus mikroskopischen Nadeln; 7 Mol. Wasser entweichen erst bei 190°. In kaltem Wasser ist das Salz schwer, in warmem

(1) Ber. 1879, 965.

sehr leicht löslich. Wird die Lösung bei 60° verdunstet, so bilden sich mikroskopische, durchsichtige Prismen. — Das *Kupfersalz* krystallisirt in kleinen spitzen Krystallen oder in runden Warzen feiner Nädelchen. — Das *Amid* wird aus Alkohol in seideglänzenden zu Kugeln vereinigten Nadeln erhalten, die sich in Wasser fast nicht lösen. Bei circa 245° schmilzt es unter Schwärzung. — *Tetrachlornaphtalin-α-sulfochlorid* $(C_{10}H_7SO_2Cl)Cl_4$, in ähnlicher Weise wie die β-Verbindung dargestellt (1), geht erst bei längerem Stehen in eine zähflüssige weifse Masse über. — *Dichlornaphtalin-α-Sulfochlorid* krystallisirt aus Eisessig in glänzenden Schuppen oder Nadeln, aus Benzol in anscheinend rhombischen Tafeln. Aus ihm wird durch Fünffach-Chlorphosphor Atterberg's (2) *γ-Trichlornaphtalin* (Schmelzpunkt 103°) erhalten, welches bei mehrtägigem Erhitzen auf 175° mit Salpetersäure (1,2 spec. Gewicht) in eine *Dichlornitrophtalsäure* übergeht. Dieselbe krystallisirt aus Wasser in Nadeln; unter 160° scheint sie sich nicht zu bilden. — *Dichlornaphtalin-α-Sulfosäure* (3), aus dem Chlorid durch Erhitzen mit Wasser auf 140° dargestellt, krystallisirt aus Wasser, in dem sie sich ziemlich schwer löst, in glänzenden platten Nadeln. Auch ihre *Salze* sind schwer löslich und geben nicht gallertartige Krystallisation, wie sehr häufig die Salze der β-Säure. Das *Kaliumsalz* (+ $2H_2O$) krystallisirt in feinen seideglänzenden Nadeln, die sich in 5 Thl. Wasser von 15° lösen und die bei 180° wasserfrei werden. Das *Natriumsalz* (+ $3H_2O$), glänzende platte Säulen, verliert 1 Mol. Wasser im Exsiccator, 2 Mol. erst bei 195°. — Das *Silbersalz* (+ $2H_2O$) besteht aus weichen seideglänzenden, in kaltem Wasser schwer löslichen Nadeln. Es verliert bei 100 bis 110° 1 Mol. Wasser. — Das *Baryumsalz* (4) bildet feine Nädelchen. die sich in 1650 Thl. Wasser von 14° lösen; das *Calciumsalz* (+ $4H_2O$), quadratische oder rectanguläre Blätter, löst sich in 1270 Thl. Wasser von 14°, in 145 Thl. von 100°; es wird erst bei 190° wasserfrei. Das *Blei-*

(1) Ber. 1879, 2228. — (2) JB. f. 1876, 406. — (3) Ber. 1879, 2231. — (4) Die Angabe der Zusammensetzung fehlt.

salz (1) löst sich in 700 Thl. Wasser von 14°; es besteht aus kleinen Nadeln. Das *Zinksalz* (+ $7 H_2O$) krystallisirt in perlmutterglänzenden Blättern, verliert im Exsiccator 2,5 Mol. Wasser, den Rest erst bei 180°. — Das *Amid* ist in Wasser wenig, in Alkohol sehr leicht löslich; es bildet platte, federähnliche Krystallgruppen, die gegen 250° unter Schwärzung schmelzen.

Bezüglich der Einwirkung von Ammoniak auf *Anthrachinonsulfosäure* sind R. Bourcart (2) sowie H. v. Perger und E. Dittrich (3) zu abweichenden Resultaten gekommen. Ersterer erhielt bei 48 stündigem Erhitzen auf 180° von anthrachinonsulfos. Natron mit wässerigem Ammoniak ein *Amidooxyanthrachinon* $C_{14}H_9O_3N$, während Letztere derselben Substanz, welche nach Ihnen bei 5 stündigem Erhitzen auf 190° von Ammoniak und Anthrachinonsulfosäure entsteht und die sich nur durch häufiges Umkrystallisiren reinigen läfst, die Formel eines *α-Monamidoanthrachinons* zuschreiben. Der fragliche Körper krystallisirt in rothen Nadeln, die in Aether, Wasser und Alkalien unlöslich, in Alkohol, Benzol und Salzsäure löslich sind und welche bei 301° resp. 302° schmelzen. Nach Perger und Dittrich bildet das Amid ein grauweifses *Chlorhydrat*, welches durch Wasser dissociirt wird. Es sublimirt in rothen alizarinähnlichen Nadeln. In analoger Weise weichen bezüglich der Zusammensetzung auch die den Derivaten gegebenen Formeln von einander ab. Das *Acetylderivat* ist nach dem Einen $C_{14}H_6O_3N(C_2H_3O)_3$, nach den Anderen $C_{14}H_7O_2NH(C_2H_3O)$; es bildet gelbe Nadeln und schmilzt bei 257° resp. 270°. Durch salpetrigs. Kali und Schwefelsäure erhält Bourcart eine gelbe sublimirbare Verbindung $C_{14}H_8O_3N(NO_2)$, während Perger und Dittmar finden, dafs *Amidoanthrachinon* in alkoholischer Lösung durch salpetrige Säure in eine gelbe flockige Substanz übergeführt wird, aus der man durch Kochen mit Alkohol Anthrachinon, mit Wasser *α-Monoxyanthrachinon* gewinnt. Nach Bourcart giebt beim Erhitzen mit Zinkstaub Amidooxyanthrachinon eine

(1) Die Angabe der Zusammensetzung fehlt. — (2) Ber. 1879, 1418. — (3) Ber. 1879, 1566.

sauerstoffhaltige Verbindung, die in gelben, bei 210° schmelzenden Blättchen krystallisirt, basische Eigenschaften besitzt und die sich in Alkohol, Aether und Benzol zu dichroïtischen Flüssigkeiten auflöst. Nach Demselben giebt das dem Isopurpurin entsprechende *anthrachinondisulfos. Natron* eine Verbindung $C_{14}H_8O_3NSO_3H$ beim Erhitzen mit Ammoniak, die sich in Ammoniak mit kirschrother Farbe zu einem *Ammoniak*salz $C_{14}H_8O_3N, SO_3NH_4 + 2^1/_2 H_2O$ auflöst. Die Säure selbst bildet blaſsviolette Flocken. — H. v. Perger gelang es nicht, *Mononitroanthrachinon* nach der Vorschrift von Böttger und Petersen (1) darzustellen; Er erhielt ein Gemenge von Anthrachinon, Dinitroanthrachinon und einen in Essigäther löslichen Körper, der bei 165° zu schmelzen begann. In Folge dessen ist auch die Existenz des von Bourcart und Perger beschriebenen *Monamidoanthrachinons* zweifelhaft.

C. Gräbe und Bourcart (2) untersuchten die *Alizarinsulfosäure*, die sich bei der technischen Gewinnung des Alizarins vorzüglich dann bildet, wenn die Anthrachinonsulfosäure mit Schwefelsäure von 66° und bei hoher Temperatur dargestellt wurde. Sie bleibt beim Ansäuern der Alizarinschmelze in Lösung und kann in Form ihres Natronsalzes aus den eingedampften Lösungen durch Kochsalz oder Salzsäure abgeschieden werden. Sie ist identisch mit der von Gräbe und Liebermann (3) und von v. Perger (4) dargestellten Alizarinsulfosäure. Das *Natron*salz bildet orangegelbe Nadeln, die sich leicht in Wasser und heiſsem Alkohol lösen und durch Alkalien roth gefärbt werden; beim Erhitzen im trockenen Zustande liefern sie glatt Alizarin, beim Schmelzen mit Alkalien dagegen werden sie in braune Substanzen übergeführt. Auch beim Erhitzen mit concentrirter Schwefelsäure auf 200 bis 220°, mit Wasser oder verdünnter Salzsäure auf 200° bildet sich Alizarin. Beim Erhitzen mit verdünnter Salpetersäure entsteht Phtalsäure. —

(1) JB. f. 1872, 663. — (2) Ber. 1879, 571. — (3) JB. f. 1870, 570. — (4) JB. f. 1878, 861.

Die Alizarinsulfosäure giebt drei Reihen von *Salzen*. Die Natrium- und Kaliumsalze sind in Wasser leicht löslich, die Salze der Erden und von Blei sind schwer löslich oder unlöslich. Die Salze der allgemeinen Formel $C_{14}H_5O_2(OH)_2SO_3M$ haben eine gelbe oder orangene Farbe und zersetzen sich beim Erhitzen im trockenen Zustande — ebenso wie die Säure — unter Bildung von Alizarin; die Salze der Formel $C_{14}H_5O_2(OM)(OH)SO_3M$ geben, das Ammoniaksalz ausgenommen, kein Alizarin beim Erhitzen; die Alkalisalze sind rothviolett, die von Baryum und Calcium rothgelb gefärbt; die Salze endlich $C_{14}H_5(OM)_2SO_3M$ verhalten sich bei höherer Temperatur wie die vorigen; ihre Farbe ist violett und sie sind die leicht löslichsten. — Wird die freie Säure mit concentrirter Salpetersäure behandelt, so entsteht eine Verbindung von der Zusammensetzung des *Nitropurpurins* (1).

Organometallverbindungen.

J. H. Gladstone und A. Tribe (2) constatiren, daſs durch Ihr *Kupferzinkpaar* (3) bereits bei gewöhnlicher Temperatur, wenn auch erst in längerer Zeit, *Jodmethyl* fast vollständig in *Jodmethylzink* übergeführt wird. Bei Anwendung von 5 ccm Jodmethyl und drei Zinkkupferpaaren, die in der früher angegebenen Weise aus einem halben Meter Folie gemacht waren, vollendete sich die Reaction in 36 bis 45 Tagen bei 18°, in 31 bis 43 Tagen bei 20°, in 30 Tagen bei 22°. — Nach 7 Tagen waren 1,381 g, nach 21 Tagen 2,3444 g, nach 31 Tagen 3,72 g *Zinkmethyl* gebildet worden, welch' letztere Zahl 99,2 Proc. der theoretischen Ausbeute beträgt. Beim Erhitzen vollzieht sich die Reaction schneller; so waren, unter den obigen Verhältnissen, beim Kochen in 22 Stunden 1,4 g Zinkmethyl entstanden. Verdoppelt man die Menge

(1) JB. f. 1874, 486. — (2) Chem. Soc. J. 35, 107. — (3) JB. f. 1877, 153.

von Kupferzink, so ist 12mal, verdreifacht man sie, 36-mal weniger Zeit zur Vollendung der Umsetzung erforderlich. — Im Wasserstoff- und im Kohlensäurestrom erhitzt zersetzt sich Jodmethylzink ohne zu schmelzen ganz glatt in Jodzink und Zinkmethyl; am Licht färbt sich Jodmethylzink grau oder schwarz. — Die Ausscheidung von Jodmethylzinkkrystallen erfolgt erst gegen das Ende der Operation, wenn das stark lösend wirkende Jodmethyl aufgebraucht ist; die Einwirkung liefsen Gladstone und Tribe in geschlossenen Flaschen vor sich gehen; der Inhalt derselben erstarrt schliefslich vollständig.

E. Frankland und A. Lawrence (1) stellten *Bleitetraäthyl* dar, indem Sie in *Zinkäthyl* so lange *Chlorblei* eintrugen, bis das letztere seine Farbe nicht mehr änderte und indem Sie das so erhaltene Reactionsproduct mit Wasser im Dampfstrom destillirten; hierbei geht Bleitetraäthyl mit über. Dasselbe wird von *Ammoniak, Kohlensäure, Kohlenoxyd, Stickoxyd, Cyan, Sauerstoff* und *Schwefelwasserstoff* nicht verändert; von trockener *schwefliger Säure* wird es zuerst in ein grünlichgelbes Oel, dann in eine feste Masse verwandelt, die aus *Diäthylsulfon* (durch Sublimation gewinnbar), *äthylsulfins. Blei* und den Sulfiten resp. Sulfaten von Blei besteht. Für die Bildung von Bleitetraäthyl und für die Einwirkung von schwefliger Säure auf dasselbe geben Frankland und Lawrence folgende Gleichungen : 1) $PbCl_2 + 2 Zn(C_2H_5)_2 = Pb(C_2H_5)_2 + 2 ZnClC_2H_5$; 2) $2 Pb(C_2H_5)_2 = Pb + Pb(C_2H_5)_4$; 3) $Pb(C_2H_5)_4 + 3 SO_2 = SO_2(C_2H_5)_2 + (C_2H_5SO_2)_2Pb$. — *Diäthylsulfon* schmilzt bei 70° und erstarrt dann bei 55°; das bei obiger Reaction erhaltene mufste durch Behandeln mit concentrirter Salpetersäure von geringen Mengen einer flüchtigen Bleiverbindung getrennt werden.

H. Köhler (2) stellte durch Eintröpfeln einer alkoholischen

(1) Chem. Soc. J. **35**, 244; Ber. 1879, 845 (Corresp.). — (2) Ber. 1879, 2321.

*Quecksilberchlorid*lösung in eine alkoholische Lösung von überschüssigem *Aethylamin* eine weiſse, in heiſsem Wasser und Alkohol unlösliche *Verbindung* $2 HgO + HgCl_2 + 2 NH_2C_2H_5$ dar, die sich in warmer verdünnter Salzsäure löst und durch Kalihydrat unter Entwicklung von Aethylamin und Bildung von braunem Quecksilberoxyd zersetzt wird. Ganz ähnlich verhält sich der *salzsaure, weiſse äthylirte Präcipitat* $HgCl_2NH_2C_2H_5$, der beim Versetzen einer alkoholischen Sublimatlösung mit alkoholischer Aethylaminlösung krystallinisch sich ausscheidet. Aus seiner Lösung in verdünnter Salzsäure krystallisirt beim Verdunsten die Verbindung $HgCl_2 + NH_3C_2H_5Cl$. (Vgl. diesen Bericht bei Aethylamin, S. 401.)

T. Hiortdahl (1) stellte vergleichende *krystallographische Untersuchungen* verschiedener *Organozinnverbindungen* an und verglich dieselben auch mit entsprechenden anorganischen Salzen. Nach Ihm krystallisiren rhombisch :

Zinndimethylchlorid	a : b : c = 0,8841 : 1 : 0,9407.
Diäthylzinnchlorid	a : b : c = 0,8386 : 1 : 0,9482.
Chlorblei	a : b : c = 0,8406 : 1 : 0,9990.
Zinndipropylchlorid	a : b : c = 0,6943 : 1 : (1,0047) 4/3.
Quecksilberchlorid	a : b : c = 0,7254 : 1 : 1,0648.
Quecksilberbromid	a : b : c = 0,6817 : 1 : 1,0183.

Die spitzen Pyramiden des Zinndipropylchlorids sind parallel der Basis spaltbar. — Gleichfalls rhombisch krystallisiren die *ameisens.* Salze von

Stanndimethyl [a : b : c = 0,7287 : 1 : 0,4784], *Calcium* [0,7599 : 1 : 0,4671], *Baryum* [a : b : c = 0,7650 : 1 : 2(0,4319)], *Blei* [0,7417 : 1 : 2(0,4219)].

Zinndimethylchloroplatinat krystallisirt sehr leicht in rhombischen Formen [a : b : c = 0,8883 : 1 : 0,9768]; das *Chloroplatinat* dagegen von *Zinndiäthyl* besteht aus tetragonalen Pyramiden [a : c = 1 : 1,1757]. In manchen Fällen, in denen der *Isomorphismus* sich nicht nachweisen läſst, finden sich doch charakteristische Züge wieder. Z. B. gehört *Zinndimethylsulfat*

(1) Compt. rend. 88, 584.

zum rhomboïdalen System; es bildet ein schräges Prisma von 74°50′ mit Basis und Hemiorthodoma; die verticale Axe und die längste schräge Axe schneiden sich unter 83°75′. Sehr ähnlich krystallisiren *Zinndimethylsulfat* [1,3213 : 1 : 1,6630], *Baryumsulfat* [1,3127 : 1 : 1/2 (1,6352)] und *Bleisulfat* [1,2915 : 1 : 1/2 (1,5728)]. Das *Zinntrimethylsulfat* bildet glänzende rhombische Prismen [a : b : c = 0,8872 : 1 : 1,0858] und *Zinntriäthylsulfat* hexagonale Prismen mit aufgesetzter Pyramide [a : a $\sqrt{3}$: c = 0,5773 : 1 : 0,7217], ein ähnliches Verhältniſs wie bei dem rhombischen Kaliumsulfat [a : b : c = 0,5727 : 1 : 0,7464].

E. Frankland und A. Lawrence (1) versuchten *Zinndiäthyl* durch Einwirkung von *Zinkäthyl* auf *Zinnchlorür* darzustellen; Sie fanden jedoch, daſs sich unter Abscheidung von Zinn *Zinnteträthyl* bildet : $2 SnCl_2 + 4 Zn(C_2H_5)_2 = Sn + Sn(C_2H_5)_4 + 4 ZnClC_2H_5$. Sie wandten Stücke von wasserfreiem geschmolzenem Zinnchlorür an; die Reaction ist zwar viel weniger heftig wie die zwischen Zinnchlorid und Zinkmethyl (2), doch ist es zweckmäſsig, den Kolben mit Wasser zu kühlen; ein Ueberschuſs von Zinnchlorür ist zu vermeiden; man hört mit dem Eintragen von Chlorür auf, sobald eine Probe des Reactionsgemisches nicht mehr raucht. Die entstandene teigige Masse destillirt man nun im Oelbad und behandelt alsdann das Destillat mit Wasser und verdünnter Schwefelsäure; das schwere ölige Zinnteträthyl wird nach dem Waschen mit Wasser durch Chlorcalcium getrocknet und zurückdestillirt. Dasselbe reagirt unter 180° nicht auf Aluminium, Natrium, Magnesium, Aceton und Aethyloxalat; auf Benzaldehyd scheint es nur sehr schwach zu wirken. Gegen Ammoniak, Sauerstoff, Kohlensäure, Kohlenoxyd, Stickoxyd, Cyan und Schwefelwasserstoff ist das Teträthyl gleichfalls indifferent. Schweflige Säure absorbirt es langsam und bildet, gleichgültig, ob bei der Reaction Luft ausgeschlossen wird oder nicht, *Zinntriäthylsulfat*, welches sich gewöhnlich in Krystallen absetzt, und *äthylsulfons. Zinntriäthyl*,

(1) Chem. Soc. J. 35, 244. — (2) Cahours, JB. f. 1870, 364.

eine dickflüssige, in Aether lösliche Substanz. Wird bei Luftabschlufs gearbeitet, so scheidet sich Zinn aus.

A. Cahours (1) hat, zum gröfsten Theil in Gemeinschaft mit E. Demarçay (2), die *Zinnpropyl-* und *Zinnbutyl*verbindungen eingehend untersucht und zum Theil frühere Angaben berichtigt (3). Bei 28- bis 45stündiger Einwirkung von *Jodpropyl* auf 5- bis 6 procentiges *Zinnnatrium* bei der Temperatur des Wasserbades entsteht ein Gemenge von *Stannotripropyljodür* und *Stannodipropyljodür*, die sich durch Destillation der entsprechenden Oxyde von einander trennen lassen und zwar geht hierbei nur Stannotripropyloxydhydrat über. Stannodipropyljodür wird durch Behandeln von Zinnfolie mit Propyljodid erhalten und schmilzt bei 10° zu einer farblosen, stark lichtbrechenden Flüssigkeit von höchst unangenehmem Geruch und wird dann auch bei — 20° nicht wieder fest. Es siedet bei 270 bis 273°, indem es sich zum Theil in Zinnjodür, Propylen und Propan zersetzt, $Sn(C_3H_7)_2J_2 = SnJ_2 + C_3H_6 + C_3H_8$, und diese Dissociation kann schon bei circa 250° zu einer vollständigen werden. Aehnlich verhält sich *Zinndiäthyljodür*, doch ist bei diesem — vorausgesetzt, dafs die Dämpfe nicht erhitzt werden — die Zersetzung weniger vollständig. — *Zinndipropylchlorid* wird aus Zinndipropyloxyd durch Erhitzen mit Salzsäure erhalten; es schmilzt bei 80 bis 81°. Das *Oxyd* ist eine weifse, in Wasser, Alkohol und Aether unlösliche Substanz, aus welcher mittelst der entsprechenden Säuren die folgenden Salze erhalten wurden. Das *Bromid* ist flüssig; das *Fluorid* krystallisirt in Lamellen; das *Sulfat* krystallisirt aus Alkohol, in welchem es sich besser als wie in Wasser löst, in durchscheinenden Prismen. Das *Nitrat* krystallisirt nur schwierig. Mit überschüssigem *Eisessig* giebt das Oxyd ein Oel, welches durch Wasser in Prismen übergeht, die sich aus Alkohol umkrystallisiren lassen. Aehnlich verhält sich *Ameisensäure*; durch *Oxalsäure* wird in den

(1) Compt. rend. **88**, 725. — (2) Compt. rend. **88**, 1112; **89**, 68; Ber. 1879, 2079, 2153 (Corresp.), hier sind die Formeln durchgehends falsch angegeben. — (3) JB. f. 1878, 516 ff.

Lösungen der beschriebenen Salze ein weißer Niederschlag hervorgerufen, der sich weder in Wasser, noch in Aether und in Alkohol löst. Die *Tartrate* krystallisiren gut. — Auf grob gepulvertes 10 procentiges *Zinnnatrium* wirkt Jodpropyl so heftig ein, daß es nöthig ist anfangs abzukühlen. Nach mehrstündigem Erhitzen am Rückflußkühler extrahirt man mit Aether *Zinntripropyljodür* $Sn(C_3H_5)_3J$ und reinigt dasselbe durch Destillation. Es geht bei 260 bis 262° als bewegliche stark riechende Flüssigkeit über. Mit Silbersalzen zersetzt es sich in Jodsilber und die betreffenden Zinntripropylsalze; bei der Destillation mit Kalihydrat liefert es das flüchtige *Zinntripropyloxydhydrat* $Sn(C_3H_7)_3HO$, welches stark alkalisch reagirt und aus bei 22 bis 30° schmelzenden Prismen besteht. Mit Säuren liefert dieses Oxydhydrat Salze, die den entsprechenden Aethylverbindungen sehr ähnlich sind (1). Das *Chlorid* und *Bromid* sind ungemein durchdringend riechende Flüssigkeiten; das *Acetat*, *Formiat* und *Butyrat* bestehen aus Nadeln, die sich leicht in Alkohol, schwerer in Wasser lösen; das *Oxalat* krystallisirt sehr gut. Eine Verbindung von *Zinntripropylcyanür* mit *Cyansilber* erhält man in Form kleiner, stark glänzender Krystalle, wenn man eine alkoholische Lösung des Jodürs mit Cyansilber im geschlossenen Rohr erhitzt. — *Zinndiisopropyljodür* bildet sich, und zwar leichter als die Normalpropylverbindung, wenn Zinnfolie mit Isopropyljodür einige Tage im Wasserbad erwärmt wird. Nach wiederholter Destillation siedet es bei 265 bis 268°, aber schon bei circa 250° zersetzt es sich theilweise in Zinnjodür, Propylen und wahrscheinlich Propan. Bei seiner Darstellung bildet sich in geringer Menge *Zinntripropyljodür*. — *Zinndiisopropyloxyd* $Sn(C_3H_7)_2O$ ist eine weiße amorphe Masse; seine Salze sind denen der normalen Verbindung sehr ähnlich. Das in Wasser unlösliche, in Aether und Alkohol lösliche *Chlorid* schmilzt bei 56,5 bis 57,5°, das *Fluorid* bei 120 bis 125°; *Acetat*, *Formiat* und *Butyrat* bilden lange Nadeln; das *Oxalat* ist ein flockiger, in Wasser und Alkohol unlöslicher Niederschlag; das

(1) JB. f. 1870, 862; f. 1871, 501.

Sulfat wird bald in kugeligen Aggregaten, die aus Prismen zusammengesetzt sind, bald in biegsamen Nadeln erhalten. Natriumphosphat ruft in der Lösung des Acetats einen weifsen krystallinischen Niederschlag hervor. — *Zinntriisopropyljodür* $Sn(C_3H_7)_3J$ entsteht in ähnlicher Reaction wie die Propylverbindung. Es ist eine sehr bewegliche bräunliche Flüssigkeit, welche bei 256 bis 258° siedet. Das flüchtige, bei gewöhnlicher Temperatur flüssige *Oxydhydrat* reagirt stark alkalisch; sein *Acetat, Butyrat* und *Formiat* gleichen den entsprechenden Normalpropylsalzen; sein *Sulfat* und *Oxalat* krystallisiren gleichfalls. — Von Isobutyljodür wird Zinnfolie nur sehr langsam angegriffen; bei 190 stündigem Erwärmen auf dem Wasserbade ist erst die Hälfte des Jodürs in Action getreten; schneller verläuft die Umsetzung bei 120 bis 125°. *Zinndiisobutyljodür* siedet bei 290 bis 295°, zersetzt sich aber schon zum Theil von 240° an in Zinnjodür, Butylen und wahrscheinlich Butan. Es enthält immer Spuren von Triisobutylzinnjodür; sein Geruch ist nur wenig stechend. Das *Chlorid* erstarrt bei 5 bis 6° zu asbestähnlicher Krystallmasse und siedet bei 260 bis 262°; das *Bromid* ist bei gewöhnlicher Temperatur gleichfalls ölförmig; das *Oxyd* besteht aus weifsen Flocken, das *Acetat* und *Formiat* aus Nadeln oder kurzen glänzenden Prismen; auch das *Sulfat* krystallisirt in glänzenden Prismen. *Nitrat* und *Tartrate* krystallisiren; das *Oxalat* wird als weifser Niederschlag erhalten. 8- bis 10 procentiges Zinnnatrium wird von Isobutyljodid bei gewöhnlicher Temperatur nicht angegriffen; bei höherer Temperatur vollzieht sich die Reaction plötzlich mit Lebhaftigkeit. Es bildet sich dabei *Zinntriisobutyljodür* $Sn(C_4H_9)_3J$ und, wenn die Legirung im Ueberschufs angewandt wurde, ein Gemenge freier organischer Radicale. *Zinntriisobutyloxydhydrat* ist eine bei 311 bis 314° siedende, farblose, alkalische, schwere Flüssigkeit; das *Acetat* und das *Oxalat* wurden krystallisirt erhalten. — Zinn wird von *Jodamyl* nur schwach unter Bildung eines Gemenges angegriffen, welches bei 305 bis 315° siedet und wohl aus *Zinndiamyl-* und *Zinntriamyljodid* besteht. Es wurden daraus zwei Oxyde erhalten: eines löst sich in Aether und giebt ein in glänzenden

Nadeln vom Schmelzpunkt circa 80° krystallisirendes Chlorid; das Chlorid des in Aether unlöslichen Oxyds ist anfangs ölförmig, es bildet nach und nach kurze Prismen. — *Zinntriamyljodür* wird erhalten, wenn 10procentiges Zinnnatrium mit überschüssigem Amyljodid 8 bis 10 Stunden auf dem Wasserbad erhitzt wird; es ist eine farblose, stechend riechende, leicht flüssige Substanz, die bei 302 bis 305° siedet. Das *Oxydhydrat*, ein farbloses alkalisches Oel, siedet bei 335 bis 338° unter theilweiser Zersetzung; das *Acetat* und *Formiat* krystallisiren in langen Nadeln oder perlmutterglänzenden Schuppen. Diese Salze besitzen den Geruch der Amylverbindungen.

B. Aronheim (1) führte durch *salpetrige* Säure *Zinndiphenyldichlorid* in *Zinntriphenylchlorid* über und Er empfiehlt folgendes Verfahren als das für die *Darstellung* des Zinntriphenylchlorids zweckmäfsigste. 7 Thl. Zinndiphenyldichlorid werden in 4 bis 5 Thl. Eisessig gelöst und nach und nach 9,8 Thl. einer 18procentigen Lösung von salpetrigs. Natron zugefügt. Nach mehrstündigem Stehen in der Kälte versetzt man die Lösung mit Wasser; der ausgewaschene Niederschlag wird noch feucht mit Aether behandelt; hierbei bleibt wenig Zinnphenyloxyd ungelöst, während Zinntriphenylchlorid aufgenommen wird. Der wässerig-essigs. Lösung läfst sich nach dem Neutralisiren mit Natriumcarbonat — wobei sich Zinnoxyd ausscheidet — durch Aether *Nitrosobenzol* entziehen (2).

Organische Phosphorverbindungen.

A. Michaelis und F. Dittler (3) studirten einige Umsetzungen des *Phenylphosphins* (4). Von *Carbonylchlorid* wird dasselbe gemäfs der Gleichung : $2 COCl_2 + PH_2C_6H_5 = PCl_2C_6H_5$

(1) Ber. 1879, 509; vgl. JB. f. 1878, 862. — (2) JB. f. 1874, 877. — (3) Ber. 1879, 339. — (4) JB. f. 1877, 869.

$+ 2 CO + 2 HCl$ in Phosphenylchlorid verwandelt; beim Erhitzen mit *Schwefelkohlenstoff* auf 150° geht es in *Phenylthiocarbophosphinsäureanhydrosulfid* (1) $S(CSPHC_6H_5)_2$ über, eine wasserhelle, spröde, glasartige Masse, die sich in Schwefelkohlenstoff sehr leicht, in Alkohol schwer, in Wasser gar nicht löst. Die Umsetzung erfolgt nach dem Schema $2 C_6H_5PH_2 + 2 CS_2 = S(CSPHC_6H_5)_2 + H_2S$. Beim Erhitzen zersetzt sich die neue Verbindung in Schwefelwasserstoff und ein dunkel gefärbtes Harz; in Alkalien und in Schwefelalkalien löst sie sich auf und scheidet sich aus ihnen beim Ansäuern wieder aus; durch Chlor wird sie unter lebhafter Einwirkung in *Phosphenyltetrachlorid, Phosphenylthiochlorid* und *Thiocarbonylchlorid* übergeführt : $(C_6H_5PHCS)_2S + 12 Cl = C_6H_5PCl_4 + C_6H_5PSCl_2 + 2 CSCl_2 + 2 HCl$. — *Phenylphosphin, Chloroform* und alkoholisches *Kali* reagiren lebhaft auf einander; es entstehen *Chlorkalium* und *phosphenyligs. Kalium.*

Zur Darstellung kleinerer Mengen von *Phosphenylchlorid* empfiehlt A. Michaelis (2) *Benzol* (50 Thl.), *Phosphorchlorür* (30 Thl.) und *Chloraluminium* (5 Thl.) 36 Stunden am Rückflufskühler zu erhitzen. Neben Phosphenylchlorid (3,5 Thl.) entsteht eine Phosphorverbindung, deren Doppelsalz mit Aluminiumchlorid sich aus der Reactionsflüssigkeit als Oel absondert. — *Toluol* (40 Thl), *Phosphorchlorür* (20 Thl.) und *Chloraluminium* (5 Thl.) liefern *Tolyl-* oder wahrscheinlicher *Benzylphosphorchlorür* $C_7H_7PCl_2$, eine farblose, dem Phosphenylchlorid ähnliche Flüssigkeit, die bei 240° siedet. Auch $C_7H_7PO_2H_2$, $C_7H_7PCl_4$ und $C_7H_7PO_3H_2$ wurden dargestellt, doch nicht näher beschrieben.

(1) Michaelis und Dittler geben die Namen : *Phenylphosphorsulfocarbaminsäureanhydrid* oder *Phenyldiphosphorsulfocarbaminsäure* für obige Formel. — (2) Ber. 1879, 1009.

Alkaloïde.

A. Lösch (1) unterzieht die wichtigsten allgemein anwendbaren *Methoden* zur quantitativen *Bestimmung* von Alkaloïden in Pflanzentheilen einer kritischen Besprechung und empfiehlt folgendes Verfahren, das Ihm unter allen Umständen nicht nur die gröfsten Procentzahlen an Alkaloïd, sondern letzteres stets auch in nahezu reinem Zustand lieferte. *Feste Alkaloïde.* Die abgewogenen entsprechend zerkleinerten Pflanzentheile werden wiederholt mit 90 Proc. Alkohol, dem Salzsäure zugesetzt ist, bei Wasserbadwärme mehrere Stunden digerirt, die Auszüge durch Destillation auf $^1/_8$ concentrirt, der erkaltete Rückstand filtrirt und dann zum Extract gedampft. Dieser wird mit dem doppelten Gewicht des in Arbeit genommenen Pflanzentheils schwefelsäurehaltigem Wasser erwärmt, nach abermals vollständigem Erkalten filtrirt, das Filtrat mit dem dreifachen Volumen kalt gesättigter Alaunlösung versetzt, erwärmt, Ammoniak in geringem Ueberschusse zugesetzt und das Ganze im Wasserbad zur Trockne gebracht, dann zum Pulver verrieben. Dieses wird nun mit Aether, Chloroform, Alkohol oder Amylalkohol behandelt, je nach Natur der zu bestimmenden Alkaloïde. Durch passende Wahl dieser Lösungsmittel können neben einander vorkommende Alkaloïde auch getrennt werden, so Chinin und Cinchonin in den Chinarinden. Im Allgemeinen ist Amylalkohol das beste Lösungsmittel für Alkaloïde. — Unter den beschriebenen Verhältnissen wird die vollständigste Extraction erreicht, von der Thonerde aber alle färbenden und sonst verunreinigenden Substanzen zurückgehalten. *Flüchtige Alkaloïde.* Die Pflanzentheile werden mit salzsäurehaltigem Wasser ausgekocht, die Auszüge auf $^1/_4$ verdampft und mit Aetzkalk destillirt, so lange das Destillat alkalisch reagirt. Letzteres, genau mit Schwefelsäure neutralisirt, zur Trockne gedampft und mit Alkohol (90 Proc.) ausgekocht, giebt an diesen Alkaloïdsalz ab, während Ammoniumsulfat ungelöst bleibt. Der

(1) Chem. Centr. 1879, 812 u. 826.

alkalische Extract nach dem Eindampfen wird mit Aether und Aetzkali wiederholt ausgeschüttelt, der ätherische Auszug mit titrirter Schwefelsäure geschüttelt, der Aether abdestillirt und der Rückstand der Destillation mit titrirtem Aetznatron zurücktitrirt.

E. Johanson (1) hat die Methode der Bestimmung der Alkaloïde von J. C. B. Moens (2) geprüft und macht auf zahlreiche Fehlerquellen aufmerksam. Ein Auszug ist nicht gut möglich.

Aug. Richard (3) verarbeitete 200 kg *Thieröl* in der Art, dafs dieses mit Schwefelsäure (verdünnt mit dem doppelten Volum Wasser) vermittelst directem Dampf gekocht wurde. Nach dem Erkalten konnte die schwefels. Lösung leicht von einem hart und brüchig gewordenen Oele getrennt werden und wurde vorerst zur Zerstörung des Pyrrols gekocht, dann nach dem Uebersättigen mit Soda im Dampfstrom destillirt, wodurch an 2 kg roher Basen als aufschwimmendes Oel erhalten wurden. Dieselben wurden durch fractionirte Destillation getrennt und zwar von 180° aufwärts unter vermindertem Druck. Die erhaltenen Basen wurden durch oxydirende Agentien vom anhängenden Anilin und Homologen desselben befreit. Der Siedepunkt und das specifische Gewicht wurden bei ganz reiner Substanz gefunden mit :

	Siedepunkt	Dichte bei 0°
Pyridin	115°	0,9802
Picolin	135°	0,9660
Lutidin	156,5°	0,9377,

so dafs in der That in dieser Reihe mit steigendem Molekulargewicht das Eigengewicht sinkt. — Die Fraction 176 bis 180° unterschied sich von den vorhergehenden dadurch, dafs auch bei wiederholter Behandlung derselben mit Salpetersäure sowie Arsen- und Chromsäure noch immer energische Reaction eintrat. Rauchende Salpetersäure lieferte ein durch Stofs explodirendes Harz, die besten Resultate lieferte noch etwa 4 malige

(1) Russ. Zeitschr. Pharm. **19**, 97, 129. — (2) JB. f. 1876, 1028. — (3) Bull. soc. chim. [3] **22**, 480.

Behandlung mit Chromsäure. Die so behandelte Base, siedete bei 179 bis 180°, besafs bei 0° ein spec. Gewicht von 0,9291 und die Zusammensetzung des Collidins $C_8H_{11}N$. Ihr Platinsalz ist unkrystallisirbar, braun, unlöslich in Säuren und Wasser, aus welcher die Base nicht mehr regenerirt wird. Dieses Collidin ist also nicht identisch mit den bisher bekannten. Richard hat die Chloroplatinate der Collidine untersucht, die einerseits aus dem rohen Cinchonin-Collidin, anderseits aus dem *Aldolammoniak* von Wurtz (1) und dem *Aldehydin* von Baeyer (2) gewonnen werden und ihre Löslichkeit in 1 ccm Wasser von 60° gefunden mit 0,0213, 0,0495 und 0,0500 g, so dafs das erste Collidin mit den zwei zweitgenannten auch nicht identisch sein dürfte. Aus dem Thieröl wird neben viel Pyridin und Lutidin (je 40° des rohen Oels) nur wenig Picolin und Collidin erhalten.

A. Wischnegradsky (3) behandelte synthetisches *Collidin,* wie es nach dem Verfahren von Baeyer und Ador (4) aus *Aldehydammoniak* gewonnen wurde und zwar den bei 175 bis 177° siedenden Antheil mit Chromsäure. Auf 20 g Collidin kommen 110 g Chromsäure in 35 Proc. Lösung mit der zur Chromsalzbildung nothwendigen Menge von Schwefelsäure in Verwendung. Die Oxydation geht selbst beim Kochen nur langsam von Statten. Nachdem überschüssiges Aetzkali zugefügt wurde ging beim Destilliren mit Wasserdampf kein Collidin mehr über, zeigte sich aber der unangenehme Geruch einer schon von Baeyer und Ador erwähnten Base. Die alkalische Lösung filtrirt, neutralisirt, eingedampft und mit Weingeist von 65 Proc. extrahirt, gab an diesen ein organisches Salz ab. Mit Silbernitrat gefällt, der Niederschlag mit Schwefelwasserstoff zersetzt entstand die freie Säure, die durch Kochen mit etwas Salpetersäure entfärbt und wiederholt aus Wasser krystallisirt wurde. Sie stellt rein weifse Prismen dar, die sehr schwer in

(1) JB. f. 1872, 474. — (2) JB. f. 1870, 803. — (3) Ber. 1879, 1506. — (4) JB. f. 1870, 803.

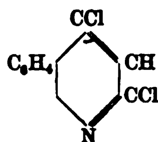
kaltem, leicht in heißem Wasser löslich sind, unter Zersetzung sublimiren und von Ferrosulfat röthlichgelb gefärbt werden. Das *Silbersalz* ist ein unlöslicher amorpher Niederschlag, das *Calciumsalz* bildet feine glänzende Nadeln, die sehr schwer in kaltem Wasser löslich sind. Nach Analyse der Säure sowie ihrer Salze besitzt erstere die Zusammensetzung $C_8H_7NO_4$. Weil nun durch Destillation ihres Kalksalzes Picolin entsteht (Pyridin bildet sich in sehr untergeordneter Menge), ist die Säure als *Methyldicarbonsäure* des *Pyridins* (1) und das synthetische *Collidin* aus Aldehydammoniak als *Trimethylpyridin* aufzufassen.

W. Königs (2) versuchte auf Grund der Körner'schen Hypothese über die naphtalinartige Structur des *Chinolins* diesen Körper aus dem *Allylanilin* darzustellen (3). In der That entstand beim Ueberleiten von Allylanilin über zur schwachen Rothgluth erhitztes Bleioxyd ein öliges Destillat, das nach Benzonitril roch, mit verdünnter Schwefelsäure versetzt und von ausgeschiedenem Anilinsalz abfiltrirt, dann mit Kaliumchromat gekocht und nach dem Alkalischmachen destillirt, Chinolin lieferte.

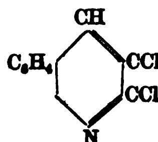
A. Baeyer (4) stellte das *Chinolin* synthetisch dar und zwar aus dem *Hydrocarbostyryl* von Buchanan und Glaser (5). Letzteres wird zunächst in *Dichlorchinolin* übergeführt, derart daſs je 2 g mit einigen Tropfen Phosphoroxychlorid und dem siebenfachen Gewicht -pentachlorid gemischt und im Oelbad auf 140° erhitzt werden bis zum Aufhören des heftigen Schäumens. Nach etwa 2 bis 3 Minuten wird die Masse in Wasser gegossen, wobei eine braune Substanz herausfällt. Das Ganze liefert nach dem Destilliren etwa 25 Proc. vom Hydrocarbostyrol, eines schon im Kühlrohr erstarrenden Oeles. Nach wiederholtem Krystallisiren aus verdünntem Alkohol schmilzt es bei 104 bis 105° (roh weit niedriger, bei 70 bis 80°) und ist nach $C_9H_5Cl_2N$ zusammengesetzt. Die Substanz ist leicht löslich in Alkohol, Aether, Benzol, schwieriger in Ligroïn, in kochendem Wasser

(1) JB. f. 1878, 439. — (2) Ber. 1879, 453; vgl. diesen JB. S. 408. — (3) Vgl. Aronheim's Naphtalinsynthese aus Phenylbutylen, JB. f. 1873, 385. — (4) Ber. 1879, 1320, vorläufig 460. — (5) JB. f. 1869, 582.

sowie in Alkalien unlöslich, löslich dagegen in Säuren. Mit Jodwasserstoff liefert sie ein krystallisirtes schwer lösliches Salz, mit Platinchlorid keine Verbindung. Für sich erhitzt scheint sie unzersetzt flüchtig zu sein und hat einen starken, chinolinähnlichen Geruch. Der Rückstand der Wasserdampfdestillation mit Natronlauge versetzt läfst einen nicht näher untersuchten Körper von sehr hohem Schmelzpunkt fallen. Dichlorchinolin mit Natriumamalgam in alkoholischer Lösung behandelt liefert einen weifsen amorphen Körper, der bei der Oxydation allerdings nur Spuren von Chinolin liefert. Am besten ging die Ueberführung in Chinolin in der Weise, dafs je 1 bis 2 g des Chlorids mit dem 25 fachen Gewicht mit Jodwasserstoffsäure gesättigtem Eisessig im verschlossenen Rohr 6 bis 8 Stunden auf 240° erhitzt wurden. Die Flüssigkeit wurde behufs Zerstörung des freien Jods mit schwefliger Säure behandelt, dann alkalisch gemacht und mit Dampf destillirt. Das schwach gelbliche Destillat mit Kaliumchromat und Schwefelsäure gekocht, dann abermals mit Dampf übergetrieben, in Aether aufgenommen und nach dem Verjagen desselben mit Salzsäure und Platinchlorid versetzt, liefert ein Platinsalz (etwas mehr als das Gewicht des in Reaction getretenen Chlorids), das nach dem Umkrystallisiren die Zusammensetzung $(C_9H_7NHCl)_2PtCl_4 + H_2O$ hat, bei 110° wasserfrei ist (1). Die Formel des Dichlorchinolins kann mit Rücksicht der Erfahrungen beim Chloroxindolchlorid (2) nur sein:

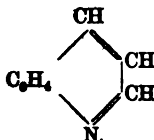


oder



(1) Baeyer hebt selber hervor, dafs dieser Krystallwassergehalt ungewöhnlich ist. — (2) Dieser JB. S. 473.

die des Chinolins entsprechend der Körner'schen Hypothese



Nach S. Hoogewerff und W. A. van Dorp (1) entsteht bei der *Oxydation* des *Chinolins* mit wässeriger Kaliumpermanganatlösung eine Dicarbopyridinsäure $C_7H_5NO_4$, die in kurzen glänzenden Prismen und zwar wasserfrei krystallisirt und nach vorangehendem Dunkelwerden bei 222 bis 225° schmilzt. Sie wird am besten vermittelst des schwer löslichen Silbersalzes isolirt und werden von ihr etwa 34 Proc. vom verarbeiteten Chinolin gewonnen. Das *Baryumsalz* $C_7H_3BaNO_4$ und das *Silbersalz* $C_7H_3Ag_2NO_4$ sind in der Kälte gefällt gallertartig und werden beim Erwärmen krystallinisch. Das Kalksalz der Säure mit Kalk destillirt, liefert den Geruch der Dippel'schen Basen. Neben der Säure bildet sich nicht unerheblich Ammoniak. Die Säure dürfte nicht identisch sein mit der von Ramsay (2) dargestellten Dicarbonsäure und ist bestimmt verschieden mit jener, die die Verfasser aus ihrer Tricarbopyridinsäure gewannen, da letztere bei 254° schmilzt und mit Kupferacetat erst in der Hitze eine beim Erkalten wieder verschwindende Fällung liefert.

Auch W. Königs (3) gewann durch Oxydation des *Chinolins* mit Chamäleonlösung eine *Dicarbonsäure* des *Pyridins*, die im Allgemeinen mit der von Hoogewerff und van Dorp beschriebenen übereinstimmt, außerdem mit Eisensulfat eine rothgelbe Färbung liefert.

Nach W. Königs (4) entsteht durch Eintragen einer concentrirt salpeters. *Chinolin*lösung in ein Gemisch von 6 Thl. rauchender Salpetersäure und 10 Thl. englischer Schwefelsäure unter Erwärmen am Wasserbad, bis nur geringe Mengen Chinolin nachweisbar sind, eine Flüssigkeit, die auf Zusatz über-

(1) Ber. 1879, 747. — (2) JB. f. 1877, 486; f. 1878, 877; vgl. Ramsay und Dobbie, dieser JB. S 801. — (3) Ber. 1879, 988. — (4) Ber. 1879, 448.

schüssiger Natronlauge unter Erwärmen reichlich bräunliche Flocken fallen läßst. Dieselben nach dem Trocknen in Benzol gelöst, mit Thierkohle behandelt und Petroläther versetzt, scheiden sich als Oeltröpfchen ab, die zu weißsen Krystallen erstarren. Umkrystallisiren aus Alkohol liefert sie rein. Der Analyse nach, sowie in Folge des wenig scharfen Schmelzpunkts (68 bis 88°) sind sie ein Gemenge von *Nitrochinolin* $C_9H_6N.NO_2$ und *Nitrolepidin* $C_{10}H_8N.NO_2$. Das sogenannte Nitrochinolin löst sich mit Leichtigkeit in verdünnten Säuren, ist schwer löslich in kaltem Wasser, leichter in Alkohol und Aether leicht in Benzol. Die verdünnte salzs. Lösung desselben mit Platinchlorid versetzt, liefert ein gelbes Platinsalz, das aus kochender verdünnter Salzsäure krystallisirt röthlichgelbe Nädelchen bildet, deren Zusammensetzung (25,42 Proc. Pt) gleichfalls auf Beimischung einer Lepidinverbindung deutet. Neben Nitrochinolin, zumal bei energischerer Einwirkung, entsteht eine durch Schütteln mit Aether extrahirbare saure Substanz, die Aehnlichkeit mit der *Chinolsäure* von H. Weidel (1) hat. Durch Reduction des Nitrochinolins mit Zinn und Salzsäure, die durch allmähliches Eintragen des Nitrokörpers, jedesmaligem Erwärmen am Wasserbade und Abkühlen vor weiterem Zusatz erfolgen soll, scheidet sich bei gewisser Concentration eine gelbkrystallinische Verbindung ab, wahrscheinlich ein Zinnchlorürdoppelsalz. Bei Destillation der vom Zinn heißs abgegossenen Flüssigkeit nach erfolgter Uebersättigung mit Aetznatron geht ein schon im Kühler erstarrendes Oel über. Die weißsen Krystalle schmelzen bei 71 bis 74° und besitzen die Zusammensetzung eines *Amidolepidins*. Sie lösen sich in Säuren mit gelber Farbe. Die verdünnte schwefels. Lösung wird durch Kaliumchromat dunkelroth gefärbt. In Wasser lösen sie sich ziemlich leicht, schwieriger in solchem, das reichlich Aetznatron enthält. Reines Wasser hält auch bei der Destillation das Amidolepidin reichlicher zurück als Natronlauge, ein Umstand, der bei der Ge-

(1) JB. f. 1874, 870.

winnung des Körpers berücksichtigt werden mufs. Das Platindoppelsalz ist in verdünnter Salzsäure noch leichter löslich als das des Nitrokörpers. Zu dieser Arbeit wurden Chinolinfractionen vom Schmelzpunkt 215 bis 245° verwendet.

Th. Hjortdahl (1) hat die Krystallform einiger *Piperidinverbindungen* untersucht. *Chlorwasserstoffs. Piperidin* krystallisirt rhombisch in durchsichtigen Nadeln. a : b : c = 0,4945 : 1 : 0,7481. Formen : ∞P (110), $\infty\bar{P}\infty$ (100), $\infty\breve{P}\infty$ (010), $\breve{P}\infty$ (011), $2\breve{P}\infty$ (021). Winkel (110) : (100) = 26°19′, (011) : (010) = 53°12′, (021) : (010) = 33°30′. Spaltbarkeit undeutlich nach 0 P, die optische Axenebene ist 0 P; erste Mittellinie die Axe a; es ist optisch negativ. Die Axenwinkel betragen : 2 V für Li (Roth) = 54°12′, für Na (Gelb) = 52°56′, für Tl (Grün) = 51°10′. Das *Goldchloridsalz* $C_5H_{10}NH$, HCl, $AuCl_3$ krystallisirt gleichfalls rhombisch. a : b : c = 0,5047 : 1 : x. Formen ∞P (110), $\infty\breve{P}\infty$ (010), $\infty\bar{P}\infty$ (100), 0 P (001), $\infty\breve{P}3$ (130). Es erscheint aus Alkohol in sechsseitigen Tafeln oder kurzen Prismen, ist optisch positiv und hat die Winkel (110) : (010) = 63°13′, (130) : ($\bar{1}$30) = 75°11′. Die optische Axenebene ist $\infty\breve{P}\infty$ (010), die erste Mittellinie parallel der Verticalaxe. Das *Platindoppelsalz* $PtCl_4(C_5H_{10}NHHCl)_2$ (welches schon von Zepharovich untersucht wurde) ist in Wasser schwierig, in Alkohol leicht löslich und erscheint monoklin mit dem Axenverhältnifs a : b : c = 2,3723 : 1 : 1,0128; β = 89°55′. Formen 0 P (001), — P (111), $2P\infty$ ($\bar{2}$01), ∞P (110), $\infty P\infty$ (100). Winkel (100) : (001) = 89°52′, (111) : (001) = 46°45′. Spaltbarkeit vollkommen nach 0 P und $\infty P\infty$; die optische Axenebene steht senkrecht zur Symmetrieebene; die erste Mittellinie bildet mit der Verticalaxe ungefähr 20°. *Piperidin-Zinnchlorid* $SnCl_4(C_5H_{10}NH.HCl)_2$ ist mit dem vorigen Salze isomorph. Winkel (110) : ($1\bar{1}0$) = 44°40′, (001) : ($\bar{2}$01) = 40°14′, (001) : (100) = 89°31′. *Oxals. Piperidin* $C_2H_2O_4(C_5H_{10}NH)_2$ zeigt rhombisches System. a : b : c = 0,4108 : 1 : 0,7581. Formen ∞P (110), 0 P (001), $\breve{P}\infty$ (011),

(1) Zeitschr. Kryst. 3, 299 (Corresp.); Ber. 1879, 1780 (Corresp.).

$\infty P \infty (010)$; Spaltbarkeit nach $0P$ und $\breve{P}\infty$; die optische Axenebene ist gleich $\infty \bar{P} \infty$; die erste Mittellinie läuft parallel der Verticalaxe; Doppelbrechung positiv. Winkel $(110):(1\bar{1}0) = 44^0 40'$, $(001):(011) = 37^0 10'$. *Chlorwasserstoffs. Methylpiperidin* $C_5H_{10}CH_3N . HCl$ ist ebenfalls rhombisch und isomorph mit dem chlorwasserstoffs. Piperidin; das *Golddoppelsalz* desselben isomorph mit dem analogen Pyperidinsalze $AuCl_3 . C_5H_{10}CH_3N . HCl$.

R. Schiff (1) versuchte ohne Erfolg durch Reduction der Bromadditionsproducte des *Acetyl-* und *Phtalylpiperidins* zu einem hydrürten Product zu gelangen. Sowohl das Acetyl- als auch das Phtalylpiperidin addiren 2 resp. 4 Atome Brom, allein aus den entstehenden *Bromproducten*, wovon das letztere in schönen langen weifsen Nadeln krystallisirt, läfst sich nur unverändertes Piperidin erhalten.

R. Laiblin (2) hat Seine Arbeit über das *Nicotin* (3) ausführlicher mitgetheilt. Er findet, dafs Nicotin nach der Methode von Schlösing (4) nur aus nicotinreichem Tabak vortheilhaft dargestellt werden kann. Arme Tabake werden mit Wasser eingeweicht, dann wiederholt ausgekocht, der Auszug mit Kalk destillirt unter Einleiten von überhitztem Dampf und Erhitzen mit freier Flamme und die gesammten Destillate mit einer gewogenen Säuremenge (am besten Oxalsäure) versetzt und zum Syrup gedampft. Dieser, mit der der Säure äquivalenten Menge von Kalilauge zersetzt, scheidet Nicotin ab, das abgehoben wird, der gelöste Rest wird durch Ausschütteln mit Aether gewonnen. Das dann im Wasserstoffstrome destillirte Nicotin kann jetzt nach der Schlösing'schen Methode weiter verarbeitet werden. Im reinen Zustand siedet es zwischen 240 und 242° uncorrigirt und hat nicht spec. Tabaksgeruch, sondern einen rein narcotischen. Es gelang nicht durch concentrirte Salzsäure, selbst bei 300°, eine Spaltung zu erzielen, ebenso

(1) Gazz. chim. ital. 9, 333. — (2) Ann. Chem. 196, 129. — (3) JB. f. 1877, 879. — (4) JB. f. 1847 u. 1848, 612.

schlugen Versuche fehl, durch Zink und Salzsäure aus dem bromwasserstoffs. Bromnicotin ein Hydroproduct zu erhalten. Die *Nicotinsäure* betreffend siehe den citirten Jahresbericht. Das *Kalisalz* $C_6H_4KNO_2$ bildet kleine fettige Blättchen, die sehr zerfließlich, in absolutem Alkohol spielend löslich sind; Aether fällt sie wieder. Das *Platinsalz* $(C_6H_5NO_2)_2H_2Cl_6Pt + 2H_2O$ krystallisirt manchmal auch in feinen Nadeln. Das *Golddoppelsalz* $(C_6H_5NO_2)_2$, 2 HCl, $AuCl_3$ bildet kleine gelbe Blättchen, in allen Vehikeln löslich und sehr leicht zersetzlich. Die *Salzsäureverbindung* $C_6H_5NO_2HCl$ wird im Exsiccator in größeren und zwar ausgebildeten tafelförmigen Individuen als an freier Luft erhalten. Die *Verbindung mit BrH* : $C_6H_5NO_2$, HBr zeigt gekrümmte Tafeln, zu großen Rosetten vereinigt. Laiblin weist ausführlich nach, daß die durch trockene Destillation des Kalksalzes mit Aetzkalk erhaltene Pyridinmenge weit größer ist, als man mit Annahme der Weidel'schen Formel der Nicotinsäure (1) berechnen könnte und daß bei dieser Operation als permanentes Gas nicht N entweicht, wie Weidel beschrieb, sondern nahezu reiner Wasserstoff. Aus 20 g entwässertem Kalksalz wurden 7,5 g chemisch reines Pyridin erhalten (berechnet theoretisch 11,13 g, nach Weidel 6,74 g), wenn mit dem Erhitzen vorsichtig vom geschlossenen Ende des Destillationsrohres begonnen wurde. — Versuche, *Nicotinsäure* synthetisch aus Pyridin und Chlorkohlensäureäthyläther darzustellen, mißlangen, die Reactionsproducte waren Pyridinchlorhydrat, Chloräthyl und neutraler Kohlensäureäther. *Nicotinsäureäthyläther* konnte unter den Reactionsproducten der Einwirkung von gleichen Molekülen nicotins. Silber- und Jodäthyl bei 100° (10 Stunden) nicht nachgewiesen werden, nur etwas freie Nicotinsäure. Derselbe wurde, wenn auch nur in seinen Reactionen, indeß unter den Einwirkungsproducten von Aethylalkohol auf Nicotinsäurechlorid nachgewiesen. Nach Vollendung der Reaction und nach dem Abdestilliren des überschüssigen Alkohols bleibt nämlich ein zähflüssiger Rückstand, der im Exsiccator chlorhaltige Krystalle

(1) JB. f. 1872, 750.

absetzt, die ein Gemisch von salzs. Nicotinsäure und *salzs. Nicotinsäureäther* sind; aus der Mutterlauge fällte Natronlauge ein Oel, das der freie Aether sein dürfte. *Nicotinsäurechlorid* C_5H_4NCOCl entstand beim Vermischen gleicher Moleküle von nicotins. Kali oder entwässertem Kalksalz mit Phosphorpentachlorid unter anfänglicher Kühlung. Beim Erhitzen sublimirten Nadeln und destillirten schon im Hals erstarrende Tröpfchen derselben Zusammensetzung. Beide sind in anwendbaren Lösungsmitteln unlöslich und sehr leicht zersetzlich. Mit Wasser regenerirt das Chlorid Nicotinsäure. Mit wässerigem Ammoniak oder beim Verreiben mit Ammoniumcarbonat entstand nicht das erwartete Amid. — Das schon von Vohl (1) beschriebene *Zinkdoppelsalz des Nicotins* wurde durch Mischen von 60 g Nicotin in 100 g Alkohol, Zusatz einer Lösung von 52 g Zinkchlorid in 20 g Wasser und 100 g Alkohol, endlich Zufügen von Salzsäure bis zur klaren Lösung dargestellt. Es krystallisirt leicht beim Reiben mit dem Glasstabe in Blättchen, die zuerst über Schwefelsäure, dann bei 100° getrocknet werden. Mit gebranntem Marmor trocken destillirt entstand eine Reihe von Producten. *Flüssige.* Fraction 80 bis 220° enthält wesentlich *Pyrrol* (2) (Abscheidung durch Cadmiumchloridverbindung). Fraction 220 bis 245° (Hauptfraction) ist wesentlich Nicotin mit Spuren eines in Wasser unlöslichen und untersinkenden Oeles, wahrscheinlich identisch mit Fraction 245 bis 270°. Diese, in Salzsäure gelöst und fractionell mit Platinchlorid gefällt, giebt anfänglich mifsfarbige, weiterhin prachtvoll carminrothe Niederschläge, die sich beim Umkrystallisiren zersetzen. Aus deren Analysen folgt die Formel $(C_{10}H_{11}NHCl)_2PtCl_4$. *Gase.* Von Chlorwasserstoff absorbirt: Ammoniak, Methylamin, von Brom absorbirt: Spur. Das schliefslich aufgefangene Gas ist Wasserstoff mit Spuren von Kohlenwasserstoffen.

A. Cahours und A. Étard (3) beobachteten beim Erhitzen von 20 Thl. Schwefel und 100 Thl. *Nicotin* auf 140° reichliche Entwickelung von Schwefelwasserstoff, welche bei fortgesetztem

(1) JB. f. 1870, 819. — (2) JB. f. 1878, 620. — (3) Compt. rend. 88, 999.

Erhitzen auf 150 bis 155° noch eine Zeit fortdauert. Bei 160 bis 170° nimmt die vollkommen flüssige Masse eine chromgrüne Farbe an, worauf die Reaction unterbrochen wird. Nach mehrtägigem Stehen an einem kühlen Orte setzen sich mehrere Millimeter lange und dicke prismatische Krystalle von schwefelgelber Farbe ab, die gesammelt, mit kaltem Alkohol gewaschen und aus heifsem, der sie leicht aufnimmt, unter Zusatz von Thierkohle umkrystallisirt werden. Die Krystalle haben die Zusammensetzung $C_{20}H_{18}N_4S$, sind unlöslich in Wasser, schwer löslich in Benzol, noch schwieriger in Aether. Sie schmelzen bei 155° (uncorrigirt?), erstarren beim Erkalten dann wieder harzig. Trocken destillirt, zersetzen sie sich unter Entbindung von Schwefelwasserstoff, es wird Kohle abgeschieden und ein flüchtiges Oel, das nicht weiter erforscht wurde, destillirt über. Die Krystalle verändern Lackmuslösung nicht. Verdünnte *Salzsäure* löst sie leicht zur goldgelben Flüssigkeit, die im Vacuum über Schwefelsäure nierenförmig vereinigte feine Nädelchen anschiefsen läfst, die der Formel $C_{20}H_{18}N_4S$, 2HCl entsprechen. Ein Sulfat krystallisirt zu erhalten gelang nicht. — Die Lösung des Chlorhydrats giebt mit Aetzalkalien einen weifsen Niederschlag der freien Base, mit Platinchlorid eine braune amorphe Fällung des *Platindoppelsalzes* $C_{20}H_{18}N_4S$, H_2Cl_6Pt, mit Quecksilberchlorid einen in Salzsäure löslichen Niederschlag, der dann in gelben Nädelchen wieder anschiefst, der Formel $C_{20}H_{18}N_4S$, HCl, $HgCl_2$. *Goldchlorid* fällt braun amorph, der Niederschlag löst sich in heifsem Wasser und krystallisirt dann in glimmerartigen Blättchen. *Pikrinsäure* liefert ein in Wasser lösliches und in Nadeln krystallisirendes Salz. Dichroms. Kali, die zwei Kaliumeisencyanide, dann Jodkalium und Cyankalium liefern gelbe Fällungen, die der zwei letzteren lösen sich in kochendem Wasser. Die Bildung dieses Körpers erklären Cahours und Étard unter Annahme, dafs das Nicotin ein Tetrahydrodipyridin wäre, derart, dafs durch Einwirkung von Schwefel auf Nicotin der addirte Wasserstoff eliminirt und ein Tetrapyridin gebildet würde : $2\,C_{10}H_{14}N_2 + 4\,S = 4\,H_2S + C_{20}H_{20}N_4$ (Tetrapyridin), welch letzterer Körper mit Schwefel unter abermaligem Wasser-

stoffaustritt die neue Base, das *Thiotetrapyridin* liefert, $C_{20}H_{20}N_4 + 2S = H_2S + C_{20}H_{18}N_4S$ (Thiotetrapyridin). Wird die oben beschriebene Einwirkung von Schwefel auf Nicotin fortgesetzt, so entweicht abermals Schwefelwasserstoff und es entstehen Körper, von denen bisher nur constatirt wurde, dafs ihre salzsaure Lösung gelb und die Platin- und Quecksilberverbindungen amorph und braun gefärbt sind.

Auch G. Andreoni (1) hat behufs Nachweises von Methylgruppen im *Nicotin* (2) dieses in verschiedener Weise mit Salzsäure und Jodwasserstoff behandelt, ohne das Auftreten von Methylhalogenen beobachten zu können.

A. Petit (3) fand das Alkaloïd im *Pituri* als vollkommen identisch mit *Nicotin* (siehe JB. f. 1878, 915).

F. A. Falck (4) erklärt die von Tanret (5) gepflogene Bezeichnung des Alkaloïds aus der Granatwurzel : *Pelletierin*, aus mehreren Gründen für unzweckmäfsig, hauptsächlich weil eine Primulacee Pelletiera genannt wurde und deshalb der herkömmlichen Namensgebung folgend leicht das Pelletierin als dieser Pflanze entstammend angesehen werden könnte. Er macht noch aufmerksam, dafs aus der Granatwurzel von Righini (6) ein Körper, das Punicin, erhalten wurde, der allem Anschein nach unreines Pelletierin war, was abermals dafür spricht für letzteres den Namen *Punicin* anzuwenden.

E. Mylius (7) unterzieht eine *Opiumprüfungsmethode* von Flückiger (8) einer Kritik und modificirt sie in folgender Weise : 8 g lufttrockenes Opiumpulver werden mit 80 g Wasser 6 Stunden kalt macerirt, vom Filtrat dann 42,5 g (= 4 g Opium) mit 12 g Alkohol vom spec. Gewicht 0,830, 10 g Aether vom spec. Gewicht 0,728 und 1,5 g Ammoniak (0,960 spec. Gewicht) gemischt, 24 Stunden stehen gelassen; das ausgeschiedene Morphin

(1) Gazz. chim. ital. **9**, 169; Ber. 1879, 1698 (Corresp.). — (2) Siehe Laiblin, diesen JB. S. 787. — (3) Pharm. J. Trans. [3] **9**, 819. — (4) Arch. Pharm. [3] **14**, 528. — (5) JB. f. 1878, 898. — (6) Journ. pharm. [3] **5**, 298 und Journ. chim. méd. **10**, 132; Liebig's Handwörterbuch. — (7) Arch. Pharm. [3] **15**, 310. — (8) Pharmaceutische Zeitung Nr. 57 (f. 1879).

dann auf's Filter gebracht, mit 10 g eines Gemisches von gleichen Theilen Alkohol und Aether gewaschen, wird bei 100° getrocknet, und seinem Gewicht noch die Correctur von 0,088 g zugefügt, ehe auf Procent (auf 4 g Opium bezogen) berechnet wird.

A. B. Prescott (1) berichtet über Versuche von Heim, die Werthbestimmung *von Opium* betreffend. Es wurde hierbei constatirt, dafs die von Hager (2) sowie die von Staples (3) ausgearbeiteten Methoden übereinstimmende Werthe geben. Die verschiedenen Methoden der Opiumbestimmung behandelt Prescott noch in zwei anderen Aufsätzen (4).

Nach Tatersall (5) liefert *Papaverin* mit concentrirter Schwefelsäure und Natriumarsenat erhitzt eine anfänglich „cherry"rothe, endlich blauviolette Färbung. Mit Wasser verdünnt und mit Aetznatron versetzt entsteht eine im reflectirten Lichte dunkelviolettrothe, im durchfallenden strohgelbe Färbung. Von anderen Alkaloïden zeigt nur Codeïn ein ähnliches Verhalten, es wird nämlich beim Erhitzen mit Schwefelsäure und Natriumcarbonat dunkelblau und zwar viel tiefer gefärbt, als beim Erhitzen mit Eisenchlorid.

A. Hilger (6) berichtet über Versuche von P. Martin, die Zusammensetzung des *Solanins* und *Solanidins* betreffend. Die des ersteren wird aus den Analysen mit $C_{42}H_{87}NO_{15}$ berechnet. Mit Essigsäureanhydrid 6 Stunden auf 160° erhitzt, liefert es in Wasser gegossen keine Ausscheidung, beim Eindampfen dann aber in Wasser unlösliche Krystalle eines *Acetylproducts*, die aus Aether in langen Nadeln erhalten wurden. Sie sind nach Analyse und Acetylbestimmung $C_{42}H_{69}(C_2H_3O)_6NO_{15}$. *Solanin* mit verdünnter Salz- oder Schwefelsäure mehrere Stunden gekocht, liefert neben Solanidin 35,7 bis 36 Proc. Zucker (als Traubenzucker berechnet). Das aus Aether umkrystallisirte Solanidin hat die Zusammensetzung $C_{26}H_{41}NO_2$, den Schmelz-

(1) Pharm. J. Trans. [3] **10**, 66. — (2) Werthbestimmung starkwirkender Droguen von Dragendorff. — (3) Am. J. Pharm. 1871, 65. — (4) Pharm. J. Trans. [3] **10**, 128, 182. — (5) Chem. News **40** 126. — (6) Ann. Chem. **195**, 317.

punkt 208° und liefert mit Essigsäureanhydrid bei 150° erhitzt ein *Acetylproduct*, das sich aus Wasser in Tropfen absetzt, die aus Alkohol in Krystalldrusen vom Schmelzpunkt 150° abscheiden. Sie enthalten 35,4 Proc. Acetyl und könnten darum $C_{26}H_{36}(C_2H_3O)_6NO_2$ sein. Die hier aufgestellten Formeln lassen sich aber mit der bei der Solaninspaltung entstehenden Zuckermenge durch keine Gleichung in Zusammenhang bringen. Solanin mit gelöstem und geschmolzenem Kalihydrat behandelt, zeigte keine Einwirkung, eben so erfolglos waren Versuche Bromderivate darzustellen, sowie mit Kaliumpermanganat zu oxydiren. Dafür lieferte längere Einwirkung von Salpetersäure allerdings in unzureichender Menge gelbe Nadeln, die weder Pikrin- noch Oxalsäure sind; Salzsäure bei 160° wirkt entschieden ein, eine reine krystallisirte Verbindung konnte aber nicht abgeschieden werden.

J. E. Howard (1) hebt hervor, dafs die amorphen *Alkaloïde* der Rinde von Cinchona succirubra (Darjeeling) bis 17 Proc. eines Körpers enthalten, der als energisches Emeticum wirkt, in gröfseren Gaben genommen sogar den Tod herbeiführen kann. Er glaubt dieses Verhalten auf die Anwesenheit von *Aricin*, das narcotisch wirkt, sowie auf ein Zersetzungsproduct dieses zurückführen zu sollen. Hesse (2) entgegnet hierauf, dafs in der besagten Rinde gegenwärtig kein Aricin sowie auch kein Cusconin enthalten ist, dafür aber Chinin, Cinchonidin, Cinchonin, Conchinin, Conchinamin, Paricin und zwei oder drei andere amorphe Basen. Howard (3) antwortet wieder und bezweifelt die Existenz des *Paricins*. Aus der hierauf kommenden Entgegnung Hesse's (4) seien blofs die neuen Angaben über das *Paricin* (5) berücksichtigt. Der leichten Zersetzlichkeit dieses Alkaloïds wegen stellt Er es nun in der Weise dar, dafs die verdünnte schwefelsaure Lösung der Basen aus C. succirubra mit Soda bis zur eben schwach alkalischen Reaction versetzt wird. Der Niederschlag enthält dann hauptsächlich nur Paricin; dieses wird von anhängenden anderen Alkaloïden durch Erhitzen mit überschüssiger

(1) Pharm. J. Trans. [3] 9, 611. — (2) Ebend. [3] 9, 839. — (3) Ebend. [3] 9, 972. — (4) Ebend. [3] 9, 993. — (5) JB. f. 1870, 821.

Schwefelsäure befreit und bleibt dabei in Form des Sulfats ungelöst. Mit Soda dann zersetzt, wird es in möglichst wenig Aether, der es sehr leicht löst, aufgenommen. Auf Zusatz von etwas leichtem Petroleumäther fallen Unreinigkeiten aus, weiterer Zusatz fällt das Paricin, das in derselben Weise weiter gereinigt wird. Thierkohle darf zur Reindarstellung nicht benutzt werden. Paricin ist ein gelbes Pulver, das bei 136° schmilzt, das in Petroleumäther und Wasser sehr schwer, sonst leicht löslich ist. Seine Zusammensetzung ist $C_{16}H_{18}N_2O$, aus essigsaurer Lösung gefällt enthält es $^1/_2$ Mol. H_2O. Seine alkoholische Lösung schmeckt bitter, reagirt schwach alkalisch und ist optisch inactiv. Die salzsaure Lösung wird durch Platinchlorid gelblich amorph gefällt, der Niederschlag ist nach $(C_{16}H_{18}N_2O \cdot HCl)_2PtCl_4 + 4H_2O$ zusammengesetzt und verliert sein Krystallwasser bei 100°. Die sich hieran schliefsende Polemik siehe in der Originalabhandlung, ebenso Howard's Bemerkungen (1).

Ch. Rice (2) vertheidigt sich gegen Angriffe seitens O. Hesse (3) und rechtfertigt vorzüglich die englische Bezeichnung *Quinidin* für das von Hesse mit *Conchinin* bezeichnete Chinaalkaloïd.

Nach B. W. Dwars (4) sollen die vier wichtigsten Chinaalkaloïde von einander dadurch unterschieden werden, dafs deren *Jodosulfate* in der unten angeführten Reihenfolge immer leichter löslich sind und aus der schwach schwefelsauren weingeistigen Lösung durch immer mehr Jodtinctur ausgefällt werden: Chinin, Cinchonidin, Chinidin, Cinchonin.

S. R. Challice (5) liefert eine detaillirte Vorschrift, wie die bekannte *Chininreaction* mit Chlorwasser und Ammoniak auszuführen ist.

Th. Hjortdahl (6) hat Krystalle von *saurem selens. Chinin* $C_{20}H_{24}N_2O_2, H_2SeO_4 + 7H_2O$ und von *saurem schwefels. Chinin* $C_{20}H_{24}N_2O_2, H_2SO_4 + 7H_2O$ untersucht; das erste bildet farb-

(1) Pharm. J. Trans. [3] **9**, 1033. — (2) Ber. 1879, 42. — (3) JB. f. 1878, 874. — (4) Arch. Pharm. [3] **14**, 329. — (5) Pharm. J. Trans. [3] **9**, 735. — (6) Zeitschr. Kryst. **3**, 302.

lose, an der Luft unveränderliche Krystalle, die in Wasser, nicht in Alkohol löslich sind. Krystallsystem rhombisch; a : b : c = 0,9804 : 1 : 0,3110. Beobachtete Formen (110), (120), (010), (100), (101), (011). Tafelförmig nach 010, parallel der Verticalaxe gestreift. Nach 100 weniger, nach 001 vollkommene Spaltbarkeit. Optische Axenebene 100. Verticalaxe Mittellinie, negativ. Ziemlich starke Doppelbrechung. Das entsprechende saure *Sulfat* ist auch rhombisch; a : b : c = 0,9844 : 1 : 0,3094 (1). Beobachtete Formen : (110), (010), (100), (101). Verwittert etwas, Spaltbarkeit und Verticalaxe wie beim Selenat. Optische Axenebene für Roth und Gelb (100), für Grün und Blau (010), schwache Doppelbrechung, für eine bestimmte Farbe zwischen gelb und grün sind die Krystalle optisch einaxig, gehören also in die seltene Klasse jener Körper, als deren Typus das melliths. Ammon (2) gilt, dem es auch krystallographisch sehr nahe steht.

Derselbe (3) bestimmt den Gehalt an *Chinin* in dessen Salzen (insbesondere Chinin. tannicum, Ch. ferro-citricum) in der Art, daſs eine gewogene Menge in etwa 10 ccm Wasser gelöst, dann mit 10 ccm Chloroform versetzt, mit Natronlauge schwach alkalisch gemacht, dann kräftig geschüttelt wird. Vom Chloroform läſst man dann 8 ccm ablaufen, dasselbe ruhig verdunsten. Der bei 110° getrocknete Rückstand ist wasserfreies Chinin. Gelegentlich Ausarbeitung dieser Methode wurde noch gefunden, daſs *neutrales Chininsulfat* bei 114° getrocknet schon in 1 bis 1 1/2 Stunden vollständig wasserfrei ist und daſs Chinin aus einer Chloroformlösung beim Abdunsten ohne Krystallwasser, nur mit etwas hygroskopischer Feuchtigkeit (1 Proc.), die bei 110 bis 115° vollständig ausgetrieben wird, zurückbleibt.

W. Stevenson (4) beschreibt ausführlich, wie *Chinin* im *Chinineisencitrat* mit Ammoniak gefällt, gewaschen u. s. w. und endlich gewogen wird.

K. F. Mandelin (5) untersuchte die verschiedenen *Chinin-*

(1) Siehe auch Hahn, JB. f. 1859, 392. — (2) Schrauf, Zeitschr. Kryst. **1**, 278. — (3) Arch. Pharm. [3] **14**, 149. — (4) Pharm. J. Trans. [3] **9**, 673. — (5) Arch. Pharm. [3] **15**, 129.

citrate und fand, dafs 1) das sog. basische Salz $(C_{20}H_{24}N_2O_2)_2$ $C_6H_8O_7$ von Wittstein (1), dann 2) das neutrale $(C_{20}H_{24}N_2O_2)_3 . (C_6H_8O_7)_2$ und 3) das saure $C_{20}H_{24}N_2O_2 . C_6H_8O_7$ entstehen, wenn ihre Componenten im Verhältnifs ihrer Formeln zusammengebracht werden; dafs andere saure Salze nicht darstellbar sind, sondern auch mit mehr Citronensäure die drittgenannte Verbindung entsteht. Die Krystallformen der drei Salze sind sehr ähnlich, sie bilden mikroskopische flache Säulen und nadelige, selten plattenförmige Krystalle, anscheinend des rhombischen Systems. Die Löslichkeit wurde bestimmt mit :

	In 100 Theilen Wasser :	
	kalt	kochend
1.	0,1993 Thl.	2,25 Thl.
2.	0,1133 „	2,39 „
3.	0,1566 „	2,60 „

F. Dotto-Scribani (2) beschreibt folgende Darstellungsweise des *zweibasischen Chinincitrats* (identisch mit dem sauren Salz Nr. 3 der vorigen Abhandlung). Man löst in 3 l siedendem, mit 3,669 g H_2SO_4 angesäuertem Wasser 100 g Chininsulfat und 32,685 g dreibasisch-citronens. Kalk. Nach halbstündigem Sieden wird die Flüssigkeit vom ausgeschiedenen Gyps filtrirt und erkalten gelassen, wobei das neutrale citronensaure Chinin $(C_{20}H_{24}N_2O_2)C_6H_8O_7$ in schönen Nadeln herauskrystallisirt.

Zd. H. Skraup (3) unterzog die Zusammensetzung des *Chinins* und dessen Verhalten gegen Kaliumpermanganat einer Untersuchung. Zur Reinigung des Rohmaterials (Gemisch der Sulfate der freien Base und des neutralen Chlorhydrats) wurde die Base in Schwefelsäure gelöst, mit der Lösung der Salze vereinigt, worauf beim Erkalten reines Chininsulfat herausfiel und bei Zusatz von Kalilauge zur Mutterlauge eine zweite gleich reine Krystallisation. Die dunkel gefärbten Lösungen lieferten derart leicht reine Anschüsse, dafs kochend mit Kalilauge bis zur schwach alkalischen Reaction versetzt und das von den aus-

(1) JB. f. 1856, 544. — (2) Gazz. chim. ital. 9, 288. — (3) Ann. Chem. 199, 344.

geschiedenen harzigen Klumpen Filtrirte mit Schwefelsäure wieder schwach sauer gemacht wurde. Die erstarrenden Harze wurden wieder in Schwefelsäure gelöst und sammt der Mutterlauge der Sulfatkrystallisation, wie beschrieben, weiter behandelt. Zum Schlufs wurde der letzte Rest Chinin mit Aether gewonnen. Behufs vollständiger Reindarstellung des Chinins mufs das Verfahren wiederholt werden, am besten geht diefs mit dem Chlorhydrat. *Platindoppelsalz des Chinins*, $C_{20}H_{24}N_2O_2 . H_2Cl_6Pt + H_2O$, stellt gelbe, auch unter dem Mikroskop undeutlich krystallisirte Individuen dar, welche ihr Krystallwasser nicht wie Laurent angiebt erst bei 140°, sondern schon bei 98° abgeben, bei welcher Temperatur selbst sie sich leicht zersetzen. — Die Oxydation des Chinins mit Kaliumpermanganat geschah derart, dafs je 5 g des im Wasserbad getrockneten Sulfats mit 13 ccm einer 10procentigen Schwefelsäure in 60 bis 70 ccm Wasser gelöst und unter Kühlung mit Eis 138 ccm einer 4procentigen Chamäleonlösung zugetropft wurden. Die erste Hälfte der letzteren wird rasch, die letzte langsam reducirt. Schliefslich wurde der Manganniederschlag von der neutral. bis schwach alkalisch reagirenden Flüssigkeit getrennt. Die wässerige Flüssigkeit enthält aufser Spuren eines harzigen Körpers nur *Ameisensäure*, die durch Destillation isolirt und ins Barytsalz verwandelt wurde. Andere Fettsäuren konnten nicht nachgewiesen werden, ebenso nicht Ammoniak und Oxalsäure. Der Manganniederschlag mit einem Gemisch von 1 Vol. Alkohol und 2 Vol. Wasser ausgekocht, filtrirt, abdestillirt und eingedampft lieferte Krystalle, die durch wiederholtes Umkrystallisiren aus demselben Lösungsmittel rein erhalten wurden. Die Mutterlaugen werden derart aufgearbeitet, dafs zur Trockne gedampft, in Kalilauge gelöst und mit Kohlensäure wieder ausgefällt, der Niederschlag dann aus verdünntem Alkohol umkrystallisirt wird. Die Substanz *Chitenin* ist auch in heifsem Wasser sehr schwer, nicht in Aether, am besten in verdünntem kochendem Alkohol löslich, der sie beim Erkalten fast vollständig fallen läfst, mit Leichtigkeit in verdünnten Säuren und Alkalien, etwas schwieriger in Ammoniak. Sie fluorescirt in Lösung blau. Aus der kalischen Lösung krystallisirt sie in gut ausgebildeten derben

Prismen, die von v. Lang gemessen wurden: rhombisch, a : b : c = 0,4582 : 1 : 0,5114. Flächen: (010), (110), (011). Die wässerige Lösung wird nur von Silber- und Kupfersalzen krystallinisch gefällt, Chlorwasser und Ammoniak liefern noch die grüne Chininreaction. Rasch erhitzt schmilzt sie unter totaler Zersetzung bei 292° (uncorrigirt). Ihre Zusammensetzung ist $C_{19}H_{22}N_2O_4 + 4H_2O$, das Krystallwasser entweicht bei 110°. Die Substanz, die in nahezu allen Eigenschaften dem Cinchotenin (1) und Cinchotenidin (2) ähnelt, wird Chitenin genannt und ist zweifellos identisch mit dem von Kerner (3) auf ähnliche Weise gewonnenen Dihydroxylchinin. *Chiteninchloroplatinat* $C_{19}H_{22}N_2O_4$, $H_2Cl_6Pt + 3H_2O$ bildet gut ausgebildete orangerothe Blätter, die in Wasser und verdünnter Salzsäure schwer löslich sind. Das Krystallwasser entweicht bei 140°. Nach Messungen von v. Lang krystallisirt es rhombisch, a : b : c = 0,9046 : 1 : 1,8668, Formen (001), (110), (111). Nach (001) tafelförmige Ausbildung. *Chiteninsulfat.* Aus einer Lösung von 2 Mol. Chitenin und 1 Mol. H_2SO_4 krystallisirt zuerst freies Chitenin aus, die Mutterlauge dunstet zu einem Gummi aus, der aus verdünntem Alkohol krystallisirt aber feine Prismen der Verbindung $(C_{19}H_{22}N_2O_4)_2(H_2SO_4)_2 + 15H_2O$ liefert. Dieses Salz mit verdünnter Schwefelsäure eingedampft und auf 110° erhitzt, liefert eine in Wasser sehr leicht lösliche Base, das isomere *Chitenicin*. *Chiteninsilber* wurde rein erhalten, wenn eine Chiteninlösung in Alkohol mit 4 Mol. Silbernitrat, etwas Ammoniumnitrat und 4 Mol. NH_3 versetzt wurde. Die blendendweifsen Fäden sind über Schwefelsäure getrocknet wasserfrei, $C_{19}H_{21}N_2O_4Ag$. *Chiteninkupfer* fällt beim Zusatz von Kupfersalzen zur Lösung des freien Chitenins in grünlichblauen Kryställchen aus, bei gleichzeitigem Zusatz von Ammoniak desgleichen, beim Erhitzen zersetzt sich aber der letzte Niederschlag derart, dafs Kupferoxyd gefällt und Chitenin in Freiheit gesetzt wird.

(1) JB. f. 1877, 884; f. 1869, 719. — (2) JB. f. 1878, 886. — (3) JB. f. 1869, 718.

A. **Wischnegradsky** und A. **Butlerow** (1) veröffentlichen neue Mittheilungen über die von Ihnen aus dem *Chinin* gewonnenen Basen (2). Die eine ist mit dem inzwischen von **Wischnegradsky** genauer studirten *Aethylpyridin* aus Cinchonin (3) identisch, die zweite höher siedende hat die Zusammensetzung $C_{10}H_9NO$, also eines *Oxylepidins* und siedet unter theilweiser Zersetzung und Bräunung bei 280°. Zur Reindarstellung wird sie mit Wasserdampf destillirt, in Aether aufgenommen und in das saure Oxalat verwandelt, das in langen Nadeln krystallisirt, die ziemlich schwer in Wasser und Alkohol löslich sind. Das gereinigte Salz mit Aetzkali zersetzt, liefert die reine Base, die über geschmolzener Potasche entwässert wird. Beim Stehen an der Luft wird sie gelblich, in Wasser ist sie etwas löslich, ihre Lösungen sowie deren Salze fluoresciren deutlich blau. Das *Chloroplatinat* bildet orangefarbige Nadeln, die Salze der Mineralsäure sind krystallisirbar, doch äufserst leicht löslich in Wasser, sehr schwer löslich ist das Pikrat, das in kleinen gelben Nadeln anschiefst.

S. **Hoogewerff** und W. A. **van Dorp** (4) haben durch Oxydation von *Chinin* mit dem 8,5 bis 9,5 fachen Gewicht (5) Kaliumpermanganat, welche Operation bei Mengen von 20 g an 12 Stunden währte, eine *Tricarbopyridinsäure* in der Weise dargestellt, dafs die Oxydationsflüssigkeit nach Abfiltriren vom Manganniederschlage mit Schwefelsäure neutralisirt, sodann eingeengt und das Filtrat vom ausgeschiedenen Kaliumsulfat und -oxalat mit überschüssigem Chlorbaryum gefällt wurde. Das ausgeschiedene Barytsalz mit Schwefelsäure zersetzt, liefert nach dem Eindampfen die Säure, die durch Aether-Alkohol in Lösung gebracht, vermittelst Baryumcarbonat ins Barytsalz verwandelt, durch Schwefelsäure wieder frei gemacht und durch wiederholtes

(1) Ber. 1879, 2098 (Corresp.). — (2) JB. f. 1878, 876. — (3) Siehe diesen JB. S. 804. — (4) Ber. 1879, 158 und 1287. — (5) Obige Mengenverhältnisse sind in der erst citirten Abhandlung unrichtig angeführt und erst in der zweiten, auf Grund Bemerkungen von **Skraup** (siehe diesen JB. S. 796) berichtigt.

Umkrystallisiren aus Wasser rein erhalten wird. Sie stellt durchsichtige tafelförmige Krystalle dar, die im auffallenden Licht grünlich gefärbt sind, bei 100° verwittern, bei 190° schwarz werden und um 244° (uncorrigirt) schmelzen, wobei Kohlensäure entwickelt und ein krystallinisches stickstoffhaltiges Sublimat saurer Natur gebildet wird. Auf 185 bis 190° erhitzt geht sie in eine *Dicarbopyridinsäure* über, die beim Schmelzen wiederum eine Monocarbonsäure liefert. Die Säure besitzt lufttrocken die Zusammensetzung $C_8H_5NO_6 + 1^1/_2 H_2O$, verliert das Krystallwasser langsam bei 100°, rascher bei 120°, ist ziemlich leicht in heifsem, weniger in kaltem Wasser, ziemlich leicht in Alkohol löslich, fast nicht in Aether und Benzol. Mit Ferrosalzen giebt sie eine schwachrothe Färbung. Das *Baryumsalz* $C_8H_2ba_3NO_6$ entsteht durch Fällung der mit Ammoniak neutralisirten oder auch der freien Säurelösung mit Baryumacetat als in Wasser fast unlöslicher, in der Kälte amorpher Niederschlag, der beim Erwärmen in kleine Nadeln übergeht. Das *Calciumsalz* $C_8H_2ca_3NO_6$, sowie das *Silbersalz* $C_8H_2Ag_3NO_6$, ähnlich wie das Barytsalz erzeugt, sind gleichfalls sehr schwer löslich, das erste bildet kleine concentrisch gruppirte Nadeln, das zweite ist anscheinend amorph. Das *saure Silbersalz* $C_8H_3Ag_2NO_6$ entsteht auf Zusatz von Silbernitrat zur wässerigen Säurelösung als amorpher, später krystallinisch werdender Niederschlag. Das neutrale *Kaliumsalz* $C_8H_2K_3NO_6$ bildet weifse glänzende Blätter, die auf Zusatz von Alkohol zur concentrirten wässerigen Lösung gebildet werden. Die Lösung der freien Säure wird durch Kupferacetat hellblau, amorph, von neutralem und basischem Bleiacetat weifs gefällt. Die Ausbeute an Säure beträgt über 15 Proc. des angewendeten Chininsulfats, neben ihr entstehen wahrscheinlich noch andere stickstoffhaltige Producte. Da das Kalksalz derselben mit Kalk erhitzt den Pyridingeruch liefert, dürfte sie in Wahrheit eine Tricarbonsäure des Pyridins sein. Höchst wahrscheinlich ist sie identisch mit der von Ramsay und Dobbie aus dem Chinin erhaltenen Säure (1) und identisch mit Säuren, die Hoogewerff und van Dorp

(1) JB. f. 1878, 877; auch diesen JB., folgenden Artikel.

auf gleiche Weise aus dem Chinidin (Conchinin v. Hesse) und Cinchonin erhielten. — Aufser der beschriebenen Säure wurden noch geringe Mengen eines Körpers, der anscheinend unverändertes Chinin ist, dann Oxalsäure und Ammoniak isolirt, von ersterer 22 bis 26 Proc., von letzterem 41,2 bis 43,5 Proc. der Mengen, die durch totalen Zerfall des Chinins gebildet werden müfsten (1).

Auch J. J. Dobbie (2) und W. Ramsay finden jetzt, dafs bei der Oxydation von *Chinin, Chinidin, Cinchonin* und *Cinchonidin* vermittelst Kaliumpermanganat eine und dieselbe *Tricarbopyridinsäure* und nicht *Dicarbopyridinsäure* entsteht, wie Sie früher (3) angegeben. Die Oxydation der Alkaloïde wurde genau in der früher angegebenen Weise ausgeführt, aber die Isolirung der erhaltenen Säure etwas modificirt, da diese durch Schwefelwasserstoff unter Bildung eines rothen Körpers (Chinetin ?) theilweise zersetzt wird. Es wurde daher die vom Manganoxyd abfiltrirte Reactionsflüssigkeit mit Salpetersäure neutralisirt, mit Chlorbaryum versetzt und das abgeschiedene gut gewaschene Baryumsalz mit einer nicht ganz ausreichenden Menge verdünnter Schwefelsäure digerirt. Das Filtrat lieferte durch Eindampfen und einiges Umkrystallisiren reine Säure, während der mit Baryumsulfat gemengte Rest des Baryumsalzes mit einem Ueberschufs von Schwefelsäure behandelt und als Kupfersalz ausgefällt wurde. Die Ausbeute an Säure betrug circa 10 Proc. der oxydirten Alkaloïde. Die reine *Tricarbopyridinsäure* $C_8H_5NO_6 + 1^1/_2 H_2O$ bildet farblose rectanguläre Platten, giebt bei 100° ihr Krystallwasser ab, schwärzt sich bei 200° und zersetzt sich bei 256 bis 257°. Die *neutralen Kalium-, Natrium-, Ammoniumsalze* sind zerfliefslich, in Alkohol unlöslich. Die mit Ammoniak neutralisirte Säure liefert einen Silberniederschlag, der sich beim Erhitzen plötzlich zersetzt und das tertiäre Salz ist; ein zweites mit 47,5 bis 49,9 Proc. Ag entsteht durch Fällen der mit etwas

(1) Vgl. Oxydation des Anilins, JB. f. 1877, 825 und Toluidins, JB. f. 1878, 504. — (2) Chem. Soc. J. 35, 189. — (3) JB. f. 1878, 877.

Salpetersäure versetzten kochenden Säurelösung mit Silbernitrat und krystallisirt in farblosen langen Nadeln; das dritte, das noch weniger Silber enthielt aber nicht rein erhalten werden konnte, entstand wie das zweite bei unvollständiger Ausfällung in gelbgrünen Prismen. Durch Fällen des Ammonsalzes mit den Chloriden von Baryum, Strontium und Calcium entstehen gallertartige Niederschläge, die tertiären Salze, aus freier Säure Krystalle der secundären Salze. In letzterer Weise kann ein krystallisirtes *Blei-*, ein *Zink-* und ein schön blaues *Kupfersalz* erhalten werden. Der *Aethyläther* der Säure krystallisirt, sie liefert ein sehr leicht zersetzliches Chlorid, die Dampfdichte konnte nicht ermittelt werden, da beim Erhitzen Zersetzung eintrat, indem Pyridin und ein weifses Sublimat, nach Ihnen vielleicht ein Anhydrid, gebildet wurde. Auffallenderweise wird über den Krystallwassergehalt der Salze und über die Temperaturen der jeweiligen Trocknung nichts mitgetheilt.

H. Weidel und M. v. Schmidt (1) oxydirten reines *Chinin* vermittelst Salpetersäure in der Weise, dafs die Base in etwas Säure gelöst und dann mit der 25- bis 30fachen Menge derselben so lange gekocht wurde, bis eine Probe mit Ammoniak keine Trübung lieferte, wozu 2- bis 3tägiges Kochen nothwendig war. Nachdem der Ueberschufs der Salpetersäure durch Destillation, endlich durch Eindampfen am Wasserbad entfernt war, blieb ein honiggelber Syrup zurück, der nach 1 bis 2 Tagen krystallinisch erstarrte. Die von den Krystallen getrennte Mutterlauge wird neuerdings oxydirt und liefert wieder Krystalle u. s. f. Letztere werden durch Kochen in wässeriger Lösung mit Calciumcarbonat ins Kalksalz verwandelt, dieses mit Salpetersäure zersetzt, die Säure endlich durch wiederholtes Umkrystallisiren aus schwach salpetersäurehaltigem Wasser vermittelst Thierkohle gereinigt. 100 Thl. Chinin liefern 28 Thl. dieser Säure. Dieselbe ist, einmal krystallisirt, auch in kochendem Wasser sehr schwierig löslich, enthält kein Krystallwasser, schmilzt bei 249 bis 251° und besitzt die Zusammensetzung

(1) Ber. 1879, 1146.

$C_7H_5NO_4$. Sie ist zweifellos identisch mit der von Weidel(1) beschriebenen dreibasischen *Cinchomeronsäure*, deren Zusammensetzung, $C_{11}H_8N_2O_6$, ähnliche Zahlen erfordert und von der schon Skraup (2) die Vermuthung aussprach, sie besäfse nicht die von Weidel angeführte Zusammensetzung, sondern sei eine Pyridindicarbonsäure. Es gelang auch in der That nicht, drei Reihen von Salzen zu erhalten, sondern blofs zwei. Das *saure Natriumsalz* $C_7H_4NaNO_4$ krystallisirt in kleinen Krystallen, die rasch opak werden, leicht in Wasser, schwieriger in Alkohol löslich sind. Das *neutrale Natriumsalz* $C_7H_3Na_2NO_4 + 2H_2O$, kleine glänzende Krystalle, leicht löslich in Wasser und Alkohol, verliert sein Krystallwasser bei 110°. *Neutrales Calciumsalz* $C_7H_3CaNO_4 + 3H_2O$ ist schon früher (3) beschrieben worden. Diese *Dicarbopyridinsäure* ist weder identisch mit der von Dewar aus Picolin erzielten, noch mit der von Ramsay und Dobbie (4) aus Chinin dargestellten gleich zusammengesetzten Säure. Die *Cinchonsäure* (5) ist nun nicht mehr $C_{11}H_{14}O_9$ zu schreiben, sondern als Säure der Formel $C_7H_6O_5$ aufzufassen und ihre Entstehung conform der Gleichung $C_7H_5NO_4 + H_2O + H_2 = NH_3 + C_7H_6O_5$. Das aus der Cinchonsäure leicht darstellbare Pyroproduct, die Pyrocinchoninsäure, deren Schmelzpunkt jetzt bei 90° gefunden wurde und die bei 212 bis 215° siedet, gab bei der Analyse dieselben Zahlen, die früher der Formel $C_{10}H_{10}O_5$ entsprechend gefunden wurden, zeigte eine Dampfdichte von 4.16, so dafs ihr die Formel $C_6H_6O_3$ zukommt und ihre Entstehung die Gleichung $C_7H_6O_5 = CO_2 + C_6H_6O_3$ veranschaulicht. Schliefslich wurde constatirt, dafs *Chinolsäure* (1) mit Salpetersäure auf 170° erhitzt, wenn auch nur in kleinen Mengen, Cinchomeronsäure liefert, wodurch die frühere Angabe Weidel's (1), die Cinchoninsäure liefere mit Salpetersäure oxydirt *Chinolsäure* und *Cinchomeronsäure*, bekräftigt und erklärt wird. Die aus dem Cinchonin bei der Oxydation ent-

(1) JB. f. 1874, 870. — (2) Dieser JB. S. 811. — (3) JB. f. 1874, 870. — (4) JB. f. 1878, 877 und dieser JB. S. 801. — (5) JB. f. 1874, 871.

stehenden Producte wären demnach: Cinchoninsäure $C_{10}H_7NO_2$, Chinolsäure $C_9H_6N_2O_4$, Cinchomeronsäure $C_7H_5NO_4$, Oxycinchomeronsäure, vielleicht $C_8H_5NO_6$, während das Chinin nur Cinchomeronsäure lieferte.

O. Hesse (1) beobachtete, daſs eine Chloroformlösung von *Conchininsulfat* genügend lange dem Licht ausgesetzt fast ebenso stark fluorescirt wie die Lösung von Schaer (2). Hierbei verändert sich das Conchinin im Wesentlichen nicht und kann durch Schütteln mit Wasser nebst dem grün fluorescirenden Körper aufgenommen und mit Jodkalium nachgewiesen werden.

A. Wischnegradsky (3) hat die in Gemeinschaft mit Butlerow begonnenen Untersuchungen (4) über die durch Schmelzen mit Aetzkali entstehenden Spaltungsproducte des *Cinchonins* fortgesetzt. Die im vorigen JB. erwähnte, niederer als das Chinolin siedende Base ist in reinem Zustand farblos, in Wasser schwer löslich, nicht unangenehm riechend; sie siedet constant bei 166° und besitzt die Zusammensetzung C_7H_9N, somit die eines *Aethylpyridins*. Ihre *Platinverbindung* krystallisirt in groſsen rhombischen Platten, die orangeroth gefärbt sind. Das *Sublimatdoppelsalz* stellt nadelige Prismen dar. Mit (30 procentiger) Chromsäure und Schwefelsäure gekocht liefert sie Kohlensäure, Ameisensäure und die *Nicotinsäure* genannte Monocarbonsäure des Pyridins. Versuche über das Chinolin sind mit Bezugnahme auf die in diesem JB. veröffentlichten Arbeiten von Baeyer und Königs abgebrochen worden. Es hat sich hierbei aber doch schon gezeigt, daſs Chinolin mit (50-procentiger) Chromsäurelösung oxydirt eine Säure liefert, die mit der *Tricarbopyridinsäure*, wie sie Ramsay und Dobbie (5) aus Cinchonin erhielten, Aehnlichkeit zeigt. Zink und Salzsäure führen das Chinolin in zwei Reductionsproducte über, von denen das eine harzig, wahrscheinlich identisch mit dem von Königs vermittelst Essigsäure und Zink erzeugten, während das zweite flüssig ist, sehr nahe dem Chinolin siedet, indeſs eine

(1) Ber. 1879, 425. — (2) JB. f. 1878, 881 und f. 1876, 141. — (3) Ber. 1879, 1480 (Corresp.). — (4) JB. f. 1878, 876. — (5) Dieser JB. S. 801.

Chlorwasserstoffverbindung liefert, die aus Wasser in Tafeln, aus Alkohol in Prismen krystallisirt. Nach diesen Resultaten nimmt Wischnegradsky im Cinchonin einen äthylirten Pyridin- und einen methylirten Chinolinkern an, die beide 2 Atome H addirt und dadurch eine Valenz des Stickstoffs frei haben, welche wiederum durch die Gruppe CH_3-CH-CO oder CH_2 CH_2-CO gebunden sind, so dafs Wischnegradsky, wenn auch mit einiger Zurückhaltung, als Structurformel des *Cinchonins* folgende aufstellt : $C_9H_7CH_3$.N-CO-C_2H_4-N.C_5H_5.C_2H_5.

W. Königs (1) hat *Cinchonin* in der Art der *Oxydation* unterworfen, dafs 50 g der Base in der nöthigen Menge verdünnter Schwefelsäure gelöst und am Wasserbade nach und nach mit in 2 Liter Wasser gelösten 100 g Chromsäure und der zur Chromsalzbildung nöthigen Schwefelsäuremenge versetzt wurden. Stets wurde Kohlensäureentwicklung beobachtet. Nach etwa vier Stunden löste sich eine Probe klar in überschüssiger Kalilauge und wurde sodann in überschüssiges Barytwasser gegossen und einige Zeit gekocht, wobei ein an Acetamid erinnernder Geruch auftrat, nie aber der von Ammoniak. Das von überschüssigem Baryt durch Kohlensäure befreite Filtrat eingeengt, lieferte mit verdünnter Salzsäure versetzt eine Säure, die aus kochendem Wasser in seideglänzenden Nadeln krystallisirt und nach ihrem indigblauen Kupfersalz der Platindoppelverbindung und ihrer von P. Friedländer krystallographisch bestimmten Modification, wie sie aus kalten wässerigen Lösungen anschofs, als identisch mit der *Cinchoninsäure* (2) Weidel's erkannt wurde. Die Cinchoninsäure in Portionen von 5 bis 7 g mit der 2- bis 3 fachen Menge Kalk destillirt, lieferte unter schwacher Verkohlung eine braune ölige Flüssigkeit, in der Kryställchen abgeschieden waren. Das von letzteren mechanisch getrennte Oel mit Salzsäure gekocht, das vom Pyrrolharz abfiltrirte mit Aetzkali alkalisch gemacht, mit Aether ausgeschüttelt, die ätherische Lösung mit Aetzkali getrocknet und dann durch Destillation von Aether befreit, lieferte dann eine bei 710 mm zwischen 227 und

(1) Ber. 1879, 97. — (2) JB. f. 1874, 869.

228⁰ (uncorrigirt) übergehende Flüssigkeit, die sich als *Chinolin* erwies. Es dürfte dieser Umstand die Halbirung der von Weidel für die Cinchoninsäure aufgestellten Formel $C_{20}H_{14}N_2O_4$ zulässig machen. Die neben Chinolin abgeschiedenen Krystalle werden behufs Reindarstellung in Salzsäure gelöst, mit Natriumacetat ausgefällt und aus Alkohol vermittelst Thierkohle umkrystallisirt. Sie besitzen nahezu die Zusammensetzung des Carbazols, schmelzen aber bei 192⁰, sind, wenn auch schwach, doch basischer Natur und liefern nicht die Carbazolreaction. Ihre Salzsäurelösung wird von Platinchlorid gelb gefällt. — Cinchoninsäure mit 3 bis 4 Thl. Aetzkali und etwas Wasser geschmolzen, schäumt stark auf und wird braun. Vorsichtig erhitzt bildet sich weder Ammoniak noch Chinolin. Die Schmelze löst sich klar in Wasser, Salzsäure fällt braune Flocken von *Oxycinchoninsäure* $C_{10}H_7NO_3$, die wiederholt aus verdünnter Salzsäure, dann aus Wasser krystallisirt, weiſse kurze sternförmig gruppirte oder lange verfilzte Nadeln darstellt. Sie ist in kaltem Wasser kaum, schwer in kochendem löslich, leichter in heiſsem Alkohol und in Eisessig. Vorsichtig erhitzt sublimirt sie in gelben Nädelchen. Die *Salze* derselben sind in Wasser leichter löslich als die Säure, das *Baryum-*, *Calcium-*, *Blei-* und *Quecksilbersalz* sind leicht löslich. Das *Silbersalz* $C_{10}H_6NO_3Ag$ löst sich in heiſsem Wasser ohne Schwärzung, beim Erkalten erscheint es in Schuppen oder Flocken. Das *Kupfersalz* $(C_{10}H_6NO_3)_2Cu$ fällt bei Zusatz von Kupferacetat zur Lösung des Baryt- oder Ammonsalzes grünlichweiſs, aus kochendem Wasser schieſst es in grünen Nädelchen an. Mit Aetzkalk, Baryt- oder Kalihydrat erhitzt liefert die Oxycinchoninsäure unter tiefer gehender Zersetzung Ammoniak und Chinolin. Mit der 5fachen Menge Phosphorpentachlorid gemischt, bis 120⁰ erwärmt und in Wasser gegossen, geht sie in Chlorcinchoninsäure $C_{10}H_6ClNO_2$ über, die aus Alkohol in weiſsen kurzen Nadeln krystallisirt. — Mit 7 bis 8 Thl. Jodwasserstoffsäure (127⁰ Siedepunkt) und 1 Thl. amorphem Phosphor 3 bis 4 Stunden auf 180⁰ erhitzt, bildet sich ein flockiger gelber Körper von schwach basischem Charakter, der wahrscheinlich identisch ist mit einem

ähnlichen, durch Reduction des Chinolins vermittelst Zink und Essigsäure zu erhaltenen. Beide liefern u. A. mit Silberoxyd gekocht Chinolingeruch. Beide geben in verdünnt schwefels. Lösung mit Natriumnitrit eine röthliche Färbung, dann flockige Ausscheidung.

Von Zd. H. Skraup (1) sind die durch Oxydation vermittelst Chromsäure aus dem *Cinchonin* entstehenden Producte gleichfalls untersucht worden. Die gewählten Verhältnisse sind denen, wie sie Königs (2) beschreibt, nahezu gleich. Die oxydirte Flüssigkeit wurde in zweierlei Weise verarbeitet. Entweder geschah das Ausfällen des Chromoxyds mit Ammoniak und aus dem etwas concentrirten Filtrate wurde durch Erwärmen mit Kupferacetatlösung ein dunkelveilchenblaues Kupfersalz gefällt, das dann mit Schwefelwasserstoff zersetzt reichliche Mengen von Cinchoninsäure lieferte, oder jenes geschah durch Eingiefsen der grünen Lösung in kochendes Barytwasser. In beiden Fällen war der auch von Königs bemerkte acetamidartige Geruch wahrnehmbar. Durch wiederholtes Auskochen des Gemenges von Chromoxyd und Baryumsulfat mit verdünntem Barytwasser wird es von organischen Salzen möglichst befreit, die gewonnenen Filtrate werden eingeengt und mit Schwefelsäure kochend zersetzt. Das Filtrat vom schwefels. Baryt liefert nahezu weifse *Cinchoninsäure*. Neue Mengen derselben werden erhalten, wenn die Mutterlauge mit Bleicarbonat von Schwefelsäure befreit, mit Schwefelwasserstoff entbleit und dann eingedampft wird; es können dann noch 3 bis 4 Krystallisationen erhalten werden. Die Ausbeute an Cinchoninsäure nach dem ersten Verfahren beträgt 47,6, nach dem zweiten 50,4 Proc., das erstere ist aber unstreitig bequemer. Neben der Cinchoninsäure konnten als Nebenproducte Kohlensäure sowie etwas Ameisensäure nachgewiesen werden, aufserdem die Spur eines nach Tannenzapfen riechenden festen Körpers. In reichlicher Menge entsteht aber eine Säure, die in den letzten Mutterlaugen der Cinchoninsäure enthalten ist, die, obwohl anscheinend krystallisationsfähig, bisher weder für sich noch in Form eines Salzes in zur Untersuchung geeigneter

(1) Wien. Acad. Ber. (2. Abth.) 80, 534. — (2) Dieser JB. S. 805.

Form erhalten werden konnte, jedenfalls aber das neben der Cinchoninsäure entstehende zweite Hauptoxydationsproduct ist. — In genau derselben Weise verhielt sich das *Cinchonidin* bei der Oxydation mit Chromsäure. Die Cinchoninsäure aus den zwei genannten Alkaloïden wurde unter sich und mit der nach dem Verfahren von Caventou und Willm erhaltenen sog. *Carboxycinchoninsäure* (1) vollkommen identisch gefunden. Die von Weidel schon beobachteten tafelförmigen Krystalle $C_{10}H_7NO_2 + 2 H_2O$ scheinen hauptsächlich aus verdünnten Lösungen bei langsamer Krystallisation zu entstehen, die caffeïnartigen aus heifsen concentrirten Flüssigkeiten. Letztere sind nicht, wie Weidel (2) angiebt, wasserfrei, sondern nach $C_{10}H_7NO_2 + H_2O$ zusammengesetzt, verwittern aber bald. Mit verdünnten Säuren in Berührung, zumal bei starker Kälte, gehen sie in die wasserreichere Verbindung über. Das *Platindoppelsalz*, das *Kupfersalz* sowie das *Silbersalz* besitzen die von Weidel beschriebenen Eigenthümlichkeiten, letzteres ist auch in kochendem Wasser so gut wie unlöslich. Das *Calciumsalz* $(C_{10}H_6NO_2)_2Ca$ wurde wasserfrei erhalten. Weidel fand in ihm 6,05 Proc. Wasser. — Saure Salze konnten nicht dargestellt werden, immer entstanden die gewöhnlichen neutralen neben freier Säure. — Die *Cinchoninsäure* giebt mit Mineralsäuren Doppelverbindungen, die erhalten werden, wenn sie in warmem Wasser suspendirt mit der Mineralsäure bis zur erfolgten Lösung versetzt wird. Beim Erkalten schiefsen die Verbindungen an, die durch Wasser wieder zerlegt werden. — *Schwefelsäureverbindung*, $(C_{10}H_7NO_2)_2H_2SO_4$, lange schwach gelbliche Nadeln, bei langsamer Verdunstung von beträchtlicher Dicke. *Salzsäureverbindung*, $C_{10}H_7NO_2HCl + H_2O$, der vorigen ähnlich, verliert im Wasserbade Salzsäure. — *Salpetersäureverbindung*, $C_{10}H_7NO_2HNO_3$, bei rascher Krystallisation feine strahlig gruppirte Nadeln, bei langsamer derbe Prismen mit centimeterlangen Kanten. Aus allen diesen Umständen, sowie dem, dafs wie Königs und Er gleichzeitig fand, cinchonins. Kalk Chinolin liefert, wird der Schlufs gezogen, die von

(1) JB. f. 1869, 719. — (2) JB. f. 1874, 868 f.

Weidel (1) gewählte Formel der Cinchoninsäure $C_{20}H_{14}N_2O_4$ sei zu halbiren und diese Säure als *Monocarbonsäure des Chinolins* $C_9H_6N.COOH$ aufzufassen. Um den Zusammenhang der von Weidel (1) beschriebenen Zerfallsproducte der Cinchoninsäure aufzuklären, wurde letztere mit Chamäleonlösung oxydirt, die sie leicht angreift, während Chromsäure kaum einwirkt. Auf 1 g Cinchoninsäure nimmt man am zweckmäfsigsten 4,5 g Kaliumpermanganat. Die bei Wasserbadwärme bewirkte Einwirkung geht anfangs rasch, später langsam vor sich; das Filtrat vom Manganniederschlag mit Essigsäure schwach angesäuert und mit überschüssigem Kupferacetat versetzt, läfst einen krystallinischen Niederschlag von himmelblauer Farbe fallen, der unter heifsem Wasser mit Schwefelwasserstoff zerlegt eine röthlich gefärbte Flüssigkeit gab, die nach dem Eindampfen blätterige Krystalle lieferte, identisch mit der *Oxycinchomeronsäure* Weidel's (2). Versuche mit verminderten Mengen von Kaliumpermanganat zeigten, dafs auch unter diesen Verhältnissen diese Säure entstehe, während viel Cinchoninsäure unverändert bleibt. Die zwei Säuren sind dann aber durch Krystallisation aus Wasser nicht, wohl aber durch ihre Kupfersalze trennbar, indem das der ersteren von Salzsäure weit schwerer aufgenommen wird wie das der Cinchoninsäure. Lufttrocken ist die Säure nach $C_8H_5NO_6 + 1^1/_2H_2O$ zusammengesetzt. Das Krystallwasser entweicht bei 105°, bei höherer Temperatur zersetzt sich die Säure um so tiefer, in je höherer Schicht sie liegt. Bei 249 bis 250° schmilzt sie unter stürmischer Gasentwicklung und Zersetzung. Sie löst sich in kaltem Wasser schwieriger wie 1 : 60, sehr leicht in kochendem, nicht in absolutem, schwer in verdünntem Alkohol. Die concentrirte Lösung wird durch Eisenvitriol blutroth, die verdünnte rothgelb gefärbt, andere reducirende Agentien färben nicht. Die Krystalle selbst sind häufig schwach röthlich gefärbt, bei Luftabschlufs getrocknet dann schwach meergrün. Sowohl die Lösung der Säure als deren Salze auf Papier eingetrocknet werden am Lichte roth gefärbt.— *Neutrales Silbersalz* $C_8H_2Ag_3NO_6$

(1) JB. f. 1874, 868. — (2) JB. f. 1874, 871.

wird durch Silbernitrat aus der Lösung des neutralen Ammonsalzes als bald körnig werdender Niederschlag ausgefällt. Aus sehr verdünnter kochender Salzsäure kommt es in braungelben krystallinischen Krusten. Erhitzt bläht es sich außerordentlich auf. *Saures Silbersalz* $C_8H_3Ag_2NO_6 + H_2O$ entsteht, wenn 1 g Säure in 100 Thl. heißem Wasser gelöst und kochend 1 bis 6 g Silbernitrat in Wasser gelöst zugefügt werden. Nach dem Erkalten scheiden sich lange weiße Prismen ab, die ihr Krystallwasser noch bei 98° festhalten. *Neutrales Kupfersalz* entsteht durch Fällung der in Wasser gelösten Säure vermittelst Kupferacetat. Es ist schön himmelblau, schleimig, auch unter dem Mikroskop gestaltlos. Heiße verdünnte Mineralsäuren lösen leicht, beim Erkalten scheidet sich das saure Salz ab. Lufttrocken entspricht es den für die Formel $C_8H_2cu_3NO_6 + 4^1/_2$ oder $5H_2O$ berechneten Zahlen. Das *saure Kupfersalz* bildet sich auch auf Zusatz vom Kupferchloridnitrat oder -sulfat zur Säurelösung und fällt ganz ähnlich dem Ammoniummagnesiumphosphat aus, ist indeß lichtblau gefärbt und bildet häufig unter 61° gekreuzte hexagonale Prismen, manchmal auch den Weberkarden ähnliche Aggregate. Es hat die Zusammensetzung $C_8H_3CuNO_6 + 3^1/_2H_2O$. Eine mit noch mehr Salzsäure versetzte Lösung setzte nach und nach das Salz $C_8H_4cuNO_6 + H_2O$ dem vorigen ganz ähnlich, nur makroskopisch (1) ausgebildet ab. *Calciumsalze.* Das neutrale Salz $C_8H_2NO_6ca_3 + 6^1/_2H_2O$, vielleicht auch $7H_2O$, wird aus dem Ammoniaksalz durch Chlorcalcium in der Kälte erst beim Stehen in weißen Krystallen gefällt, beim Erhitzen scheidet es sich aber fast augenblicklich ab in Form äußerst feiner Prismen. Mit starker Essigsäure gekocht verwandelt es sich in eine krystallinisch faserige Masse des Salzes $C_8H_3CaNO_6 + 2^1/_2H_2O$. Die freie Säure wird nicht durch Chlorcalcium, wohl aber Calciumacetat gefällt. Der Niederschlag erwies sich als Gemenge. Die Säure mit dem sechsfachen Gewicht Phosphorpentachlorid destillirt lieferte ein *Chlorid*, das bei 40 mm Druck zwischen 205 und 206° in farblosen Tropfen überging und mit kaltem Wasser die ursprüngliche Säure regenerirte. Das normale Kalksalz mit

(1) Das saure Kupfersalz zeigt mikroskopische Formen.

Aetzkalk destillirt, gab ein mit Wasser mischbares Destillat, das mit Potasche getrocknet zwischen 117 und 140° überging und ausgesprochenen Pyridingeruch zeigte. Aus all dem wird geschlossen, dafs die sog. *Oxycinchomeronsäure* eine *Tricarbonsäure* des *Pyridins* sei und dafs die Angabe Weidel's, sie entstände durch Oxydation der sog. Cinchomeronsäure, die, wie Er (1) schon früher vermuthet und Weidel und v. Schmidt (dieser JB. S. 802) bestätigt haben, eine Pyridindicarbonsäure ist, auf einem Irrthum beruhen müfste. Die *Tricarbonsäure* im Oelbade einige Grade über ihren Schmelzpunkt erhitzt, entwickelt neben wenig unabsorbirbarem Gas Kohlensäure, die rückständige Schmelze durch wiederholtes Umkrystallisiren aus Wasser unter Zusatz von Thierkohle gereinigt, liefert endlich körnige Krystalle einer wasserfreien Säure, die in kaltem Wasser schwer, leicht in heifsem löslich ist, mit Kupferacetat eine blaue Lösung giebt, die beim Kochen einen grünlichblauen Niederschlag fallen läfst. Sie ist vollkommen und schon unter ihrem Schmelzpunkt vergasbar, die sublimirte Säure stellt anscheinend monoklinische Tafeln dar. Der Schmelzpunkt liegt bei 305 bis 306°. Sie ist ihrer Zusammensetzung nach eine und zwar die dritte *Monocarbonsäure des Pyridins* C_5H_4NCOOH, und soll *γ-Pyridinmonocarbonsäure* heifsen. Ihre Mutterlaugen enthalten ein Gemisch von Mono- und Dicarbopyridinsäure. Letztere weicht einer anderen Angabe (2) Desselben zufolge von Weidel's Angaben über die Cinchomeronsäure nur unerheblich ab. Aehnlich wie Zorn vermittelst *Salzsäure* (3) hat Skraup Cinchonin mit unter 0° gesättigter Bromwasserstoffsäure im verschlossenen Rohr bei Wasserbadwärme 18 Stunden erhitzt. Höheres Erhitzen lieferte harzige Körper. Die Röhre öffneten sich mit schwachem Druck, ein nach Brommethyl riechendes Gas war eben nur durch den Geruch wahrnehmbar, als viel Substanz in Reaction trat. Der Rohrinhalt mit Wasser vermischt, schied eine Salzmasse aus, die mit Bromwasserstoffsäure gewaschen und aus verdünntem Alkohol umkrystallisirt wurde. Das Salz besafs die Zusammensetzung $C_{19}H_{25}N_2OBr_3$ und gab an Silbernitrat das

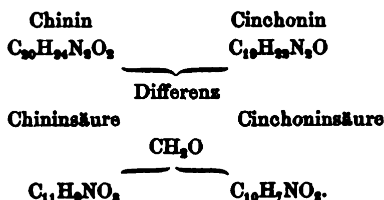
(1) Ber. 1879, 230. — (2) Ber. 1879, 2331. — (3) JB. f. 1873, 798.

Brom nie vollständig ab, aber immer mehr als 2 Br entspricht. Mit Ammoniak zersetzt und der Niederschlag aus Alkohol krystallisirt entstanden weiſse Schüppchen einer Base von der Zusammensetzung $C_{19}H_{23}N_2OBr$. Das Salz sowohl als auch die Base zersetzen sich beim Trocknen weit früher, als der Trockenverlust (1 Mol. Krystallwasser) beträgt, welches sie nach Zorn's Annahme enthalten sollten. Beide Verbindungen liefern mit Silberoxyd behandelt eine stark alkalisch reagirende Flüssigkeit, die aber überaus leicht zersetzlich ist. Skraup glaubt letzteren Vorgang dadurch erklären zu können, daſs sich hier eine Tetramoniumbase bildet und zwar aus dem Körper $C_{19}H_{23}N_2OBr$, der als quaternäre Base sich durch Umlagerung aus dem Cinchonin bildet nach : $C_{18}H_{19}N_2OCH_3 + HBr = C_{18}H_{19}N_2OH . CH_3Br$, wonach das Cinchonin eine Methoxylgruppe enthält, womit auch die Entstehung des Cinchotenins unter Ameisensäureabspaltung leicht erklärt wird : $C_{18}H_{19}N_2 . OCH_3 + 4O = C_{18}H_{19}N_2O_2 . OH + CH_2O_2$. Mit Zugrundelegung der Körner'schen Formeln für das Chinolin und Pyridin, die durch Ueberführung der Chinolinmonocarbonsäure in Pyridintricarbonsäure wesentlich gestützt werden, betrachtet Er die Cinchoninsäure als im Pyridinkern des Chinolins carboxylirte Säure, wonach auch im Cinchonin das Chinolin durch seinen Pyridinkern mit dem übrigen Rest verbunden sein muſs : $C_6H_4 . C_3H_2N\text{-}C_9H_{13}N . OCH_3$. Dem *Cinchonidin* kommt dieselbe Lagerungsformel zu. Die Bildung von Cinchotenidin und Ameisensäure aus demselben spricht auch für eine Methoxylgruppe in demselben, die Producte desselben bei der Oxydation mit Chromsäure sind dieselben wie die des Cinchonins. Cinchoninsäure entsteht auch aus dem *Cinchotenin* und *Cinchotenidin*, was für die Stellung ihrer Sauerstoffatome wichtig ist. Die Annahme Hesse's (1), daſs die Oxydationsproducte der Chinaalkaloïde Derivate von primär entstandenen amorphen Umlagerungsproducten der nächsten Abkömmlinge (wie Cinchotenin) seien, hält Er nicht für gerechtfertigt.

(1) JB. f. 1878, 885.

Zd. H. Skraup (1) nimmt auch im *Chinin* eine Methoxylgruppe an, aufserdem aber eine Hydroxylgruppe. Erstere leitet Er in gleicher Weise wie beim Cinchonin ab, letztere aus der Existenz des *salpeters. Chininsilbers* $C_{20}H_{23}N_2O_2AgNO_3H$ sowie des *essigs. Kupferchinins* $C_{20}H_{23}N_2O.OCuC_2H_3O_2$ und des Chininsilbers selber ab. Durch gleichzeitige Einwirkung von Kalilauge und Jodäthyl entstand nicht das beabsichtigte Aethylätherderivat, sondern ein in prachtvoll gelben Tafeln krystallisirender Körper, das *Dijodäthylchinin* $C_{20}H_{24}N_2O_2(C_2H_5J)_2 + 3H_2O$. Er macht darauf aufmerksam, dafs das Sauerstoffatom des Cinchonins und des Cinchonidins nicht in jenem Theil des Moleküls sein kann, der Cinchoninsäure liefert und dasselbe gilt von den Sauerstoffatomen des Cinchotenidins und Cinchotenins.

Derselbe (2) theilt aufserdem mit, dafs wenn *Cinchonin* mit wenig Chromsäure oxydirt wird, Cinchotenin nicht nachweisbar ist, dafs Ihm die *Cinchoninsäure* ein alle Chinolinreactionen lieferndes Oel lieferte und spricht die *Cinchomeronsäure* in Folge ihres Entstehens und ihrer Eigenschaften nach als *Pyridindicarbonsäure* an. In einer weiteren Mittheilung (3) weist Er nach, dafs das Chinin beim Oxydiren mit Chromsäure eine in gelben Nadeln krystallisirende Substanz, die *Chininsäure* $C_{11}H_9NO_3$, Kohlensäure und ähnlich wie das Cinchonin einen nicht krystallisirbaren Syrup liefert. Die Chininsäure ist wasserfrei, liefert ein sehr schwer lösliches Silbersalz, während das *Calcium- und Baryumsalz* leicht löslich sind. Sie könnte ein Carboxyoxydderivat des Lepidins sein und steht zur Cinchoninsäure in derselben Beziehung wie das Chinin zum Cinchonin :



(1) Ber. 1879, 1107. — (2) Ber. 1879, 230. — (3) Ebendaselbst, 1104.

Nach M. Fileti (1) läßt eine in 4 Liter 15 g *Cinchonin* haltende schwach salzs. Lösung mit *Chlorgas* gesättigt im Sonnenlichte eine gelbliche selten krystallinische Substanz fallen, die nach erneuerter Sättigung aus dem Filtrate in gleicher Art entsteht (nach 5 bis 6 Tagen bis 15 g des neuen Körpers). Sie ist nur in Eisessig löslich, wird durch Wasser wieder gefällt und könnte ein salzs. *Additionsproduct* des *Dichlorcinchonins* $C_{19}H_{20}Cl_2N_2O \cdot Cl_6 \cdot HCl$ sein. Cinchonin mit Wasser und Brom im verschlossenen Rohr auf 150° erhitzt, spaltet Kohlensäure ab (nach Fileti nicht in Folge von Oxydation, sondern einer durchgreifenden Bromirung). Aufserdem bildet sich ein harzartiger, dann ein amorpher, in Kalilauge löslicher Körper; das Wasser enthält in Lösung Bromammonium und zwei krystallisirte Substanzen suspendirt, von denen die eine gelbe nur von heifsem Chloroform gut gelöst wird und durch Sublimation im Kohlensäurestrome bei 250° gereinigt wird. Der Zusammensetzung nach ist sie *Perbromanthracen* $C_{14}Br_{10}$. — Die zweite im Wasser suspendirte weifse Substanz ist Perbromäthan. — Nach Fileti macht die Anthracengruppe den Hauptkern im Molekül des *Cinchonins* und vielleicht auch des *Chinins* sowie anderer Alkaloïde aus.

Zd. H. Skraup (2) hat *Homocinchonidin* verschiedener Herkunft mit *Cinchonidin* verglichen und Uebereinstimmung aller Eigenschaften gefunden. Das Homocinchonidinsulfat (von Jobst bezogen) wurde mit Seignettesalzlösung gefällt, der Niederschlag in Salzsäure gelöst und mit Ammoniak die Base gefällt, was genau so wie beim Cinchonichin in der Kälte geschehen mufs, soll der Niederschlag nicht anfänglich weichharzig sein. Die freie Base wurde aus Alkohol wiederholt umkrystallisirt, dann ins Chlorhydrat verwandelt, dieses wieder umkrystallisirt, das dann wieder in Freiheit gesetzte Alkaloïd aus Alkohol krystallisirt und endlich aus alkoholischer Lösung mit Wasser gefällt. Aehnlich wurde das Cinchonidin gereinigt. Die Zu-

(1) Gazz. chim. ital. 9, 67; Ber. 1879, 423. — (2) Ann. Chem. 199, 359.

sammensetzung des Homocinchonidins wurde conform Hesse's (1) Angabe mit $C_{19}H_{22}N_2O_2$ ermittelt. Das *Platinsalz* $C_{19}H_{22}N_2O . H_2Cl_6Pt + H_2O$ unterschied sich nicht von dem des Cinchonidins (2), verlor insbesondere sein Wasser schwierig bei 110°, leicht bei 130° und zog es der Luft ausgesetzt leicht wieder an. Ebenso konnte das *Homocinchonidinchlorhydrat* in denselben Formen und diefs unter denselben Umständen wie das *Cinchonidinsalz* (3) erhalten werden. Andererseits lieferte das Cinchonidin mit Jodäthyl ein Additionsproduct, das in den wichtigsten Eigenschaften mit dem von Claus (4) aus der Homobase dargestellten übereinstimmte. Die Löslichkeitsbestimmungen beider Basen ergaben befriedigende Uebereinstimmung. Für das Cinchonidin wurden immer höhere Zahlen erhalten, was Skraup dem Umstand zuschreibt, dafs letzteres aus sehr unreinen Mutterlaugen gewonnen wurde und demnach die Spur einer Verunreinigung enthielt, die sich eben nur hier bemerkbar macht. Die für Homocinchonidin erhaltenen Zahlen betrachtet Er als für reinstes Cinchonidin zutreffend :

	Wasser von 11,5°	1 : 5352
	Kochendes Wasser	1 : 1881
11,5°	Absoluter Aether	1 : 1184
11,5°	Alkohol 0,935 sp. G.	1 : 842
11,5°	98 Proc. Alkohol	1 : 23,8 bis 24,2.

Die Bestimmung des spec. Drehungsvermögens gab vollständig übereinstimmende Resultate. Für 1 g Substanz bei 22,5° in 100,8 ccm Alkohol von 0,795 spec. Gewicht bei 24° berechnete sich $(\alpha)_D = 100{,}4°$. — v. Lang hat die Krystallformen des *Cinchonidins* und *Homocinchonidins* sowie deren Chlorhydrate identisch und weiter nahezu übereinstimmend mit den über das Cinchonidin vorliegenden älteren Angaben gefunden : Cinchonidin : rhombisch, a : b : c = 0,6544 : 1 : 0,9503. Beobachtete

(1) JB. f. 1877, 884. — (2) JB. f. 1878, 887. — (3) Ebendaselbst, 888. — (4) JB. f. 1878, 878.

Flächen 110, 001, 010, 021; nach 001 tafelförmige Ausbildung. *Cinchonidinchlorhydrat* rhombisch, a : b : c = 0,7855 : 1 : 0,9601. Flächen 110, 011, 111, Verlängerung nach 110 oder 011.

A. C. Oudemans jr. (1) unterzog das *Chinamin* einer Untersuchung. Er gewann das Alkaloïd aus Quinetum, dargestellt aus Darjeelingrinde in der Art, dafs Chinin und Cinchonidin aus der neutralsalzs. Lösung vorerst als Tartrate ausgefällt wurden; das Filtrat dann mit Aetznatron gefällt und wiederholt mit Aether behandelt, gab an diesen das Chinamin ab, das durch wiederholtes Eindunsten und Aufnehmen in Aether von Cinchonin befreit, endlich aus Alkohol umkrystallisirt wurde. Die Elementaranalysen stimmten besser zu der von Hesse (2) zuerst vorgeschlagenen Formel $C_{20}H_{26}N_2O_2$, die Jodbestimmungen im Jodhydrat wieder mehr zu dessen neuerlichst vorgeschlagenen $C_{19}H_{24}N_2O_2$, weshalb Oudemans diese Frage vorläufig unbeantwortet läfst. 100 Thl. Aether lösen bei 16° 2,06 Thl. Chinamin. Das spec. Drehungsvermögen für Chinamin wurde in verschiedenen Lösungsmitteln sowie bei verschiedener Concentration ungleich gefunden, am höchsten in ätherischer Lösung, dann immer fallend in alkoholischer (absolut), benzolischer und chloroformischer. Mit Ausnahme beim Benzol sank das Drehungsvermögen bei steigender Concentration. Mit Hülfe einer graphischen Darstellung wurde aus den Versuchsergebnissen folgende Tabelle entworfen:

Absoluter Alkohol $(\alpha)_D$	$\frac{p}{100\,v}$	Chloroform $(\alpha)_D$
104,6°	0,5	95,2°
104,0°	1,0	94,6°
102,2°	1,5	94,0°
99,1°	2,0	93,4°
	2,5	92,8°.

Sehr charakteristisch für Chinaminsalze ist die Reaction mit salpetersäurehaltiger Schwefelsäure. Beim Ueberschichten der

(1) Ann. Chem. 197, 48; Arch. néerland. 12, 356. — (2) JB. f. 1872, 757.

zwei Lösungen entsteht eine orangefarbige bis kastanienbraune Zone, beim Verdünnen mit Wasser wird die Farbe purpurn, endlich rosafarben. Auf Papier eingetrocknete Chinaminsalzlösung, der Schwefelsäure zugesetzt war, wird den Dämpfen von Chlorperoxyd (aus Kaliumchlorat und Schwefelsäure) ausgesetzt bräunlich gefärbt, wenn das Chinaminsalz wenig, dunkelblau, wenn es viel Schwefelsäure zugesetzt erhielt. Durch Wasserentziehung gehen beide Farben in Rosa über. Diese Reaction geht bei den vier bekanntesten Chinabasen und ihren amorphen Umlagerungsproducten nicht vor sich. *Salze.* Entsprechend den Angaben von Hesse konnte das neutrale *Jodhydrat* leicht, das neutrale *Sulfat* schwierig in Krystallen erhalten werden, das neutrale *Chlorhydrat*, *Bromhydrat*, *Oxalat*, das *saure* Sulfat und beide *Tartrate* blieben immer amorph. Relativ leicht krystallisirt das Formiat, so auch das Nitrat $C_{19}H_{24}N_2O_2NO_3H$, das wasserfrei und monoklinisch krystallisirt. Beobachtet ∞P; $-P\infty$, dann ∞P. $+P\infty$. $-P\infty$. Es löst sich bei 16° in 16,53 Thl. Wasser, weit leichter in warmem und in Alkohol. Sein spec. Drehungsvermögen berechnet sich aus den gemachten Beobachtungen für Lösungen in Wasser 1 : 100 bis 2 : 100 : $(\alpha)_D$ = ➠ 116,3° bis 116,8°, desgleichen für Lösungen in Alkohol : $(\alpha)_D$ = ➠ 131,3° bis 131,8°. Das *Chlorat* ist gleichfalls krystallwasserfrei und krystallisirt rhombisch. Am häufigsten beobachtet man die Doppelpyramide und die Combinationen $0P.\infty P$; $0P.\infty P.\bar{P}\infty$ und $\infty P.\breve{P}\infty$. Es löst sich in 137 Thl. Wasser von 16°, leichter in erwärmtem und in Alkohol. Im Sonnenlicht zersetzt sich seine Lösung: Das *Perchlorat* krystallisirt anscheinend monoklin, ähnlich den Gypszwillingen. In absolut alkoholischer Lösung ist für Concentrationen 1 : 140 bis 1 : 47 = $(\alpha)_D$ = ➠ 131,2° bis 134,3°. Das *Jodhydrat* konnte nicht genügend deutlich krystallisirt erhalten werden; es löst sich bei 16° C. in 71 Thl. Wasser. In absolutem Alkohol bei Concentrationen von 1 : 43 bis 1 : 93 $(\alpha)_D$ = 133,0 bis 135°. *Platinsalz.* Dasselbe ist entgegen den Angaben von Hesse einmal abgeschieden sehr wenig löslich in Wasser, in salzsäurehaltigem Wasser aber sehr leicht löslich, mufs demnach

mit vollkommen neutraler Chinaminsalzlösung und einer solchen von möglichst neutralem Platinchlorid dargestellt werden. Rasch gewaschen und an der Luft getrocknet ist es auch bei 100° beständig, wird aber bei höheren Temperaturen sowie mit Wasser in Berührung zersetzt. Unter letzterer Bedingung wird es selbst im Dunkeln in eine rosarothe Masse verwandelt, die beim Uebergiefsen mit Salzsäure dunkelblau wird und ziemlich beständig zu sein scheint. (Vgl. oben die Reactionen mit Chlorperoxyd.) Die Analysen des Salzes lassen in Zweifel, ob dem Salz die Formel $(C_{19}H_{24}N_2O_2HCl)_2PtCl_4$, oder die mit $C_{20}H_{26}N_2O_2$ für Chinamin zukommt. — Oudemans hat das spec. Drehungsvermögen von verschiedenen Chinaminsalzen, die genau bestimmte Mengen von überschüssiger Säure (in Molekülen ausgedrückt) enthielten, untersucht und beobachtete wie früher (1) bei den bekannteren Chinaalkaloïden, dafs das spec. Drehungsvermögen des Alkaloïds bei Zufügung einer gewissen Menge von Säure ein Maximum erreicht, dann bei steigender Menge wieder fällt. Die Maxima stimmen bei den verschiedenen Säuren aber weit besser überein, wie für die anderen Chinabasen beobachtet wurde (die gröfste Differenz kaum 1 Proc. vom ganzen Betrag des spec. Drehungsvermögens, während bei den anderen Basen 5 bis 6 Proc. Differenz). Aufserdem ist im Gegensatz zu dem beim Chinin, Chinidin, Cinchonin und Cinchonidin Beobachteten das Maximum fast schon erreicht, wenn der Base 1 Mol. einer einbasischen, resp. $^1/_2$ Mol. einer zweibasischen Säure zugefügt wurde und diefs auch bei schwachen Säuren, wie Essigsäure und Ameisensäure. Er glaubt deshalb das Chinamin als einsäurige Basis ansprechen und diese Beobachtung erklären zu sollen : „Das specifische Drehungsvermögen der Alkaloïde wird von verschiedenen Säuren in gleicher Weise modificirt, wenn nur die entstehenden chemischen Verbindungen hinsichtlich der Sättigung des Alkaloïds durch die Säure auf gleiche Linie gestellt werden können.“ Demzufolge liefse sich ferner der Schlufs ziehen : „Dafs die Bestimmung des spec. Drehungsvermögens

(1) JB. f. 1875, 140.

eines Alkaloïds bei Zufügung von verschiedenen Mengen Säure ein Mittel werden kann, um den chemischen Charakter zu beurtheilen und zu entscheiden, ob es ein-, zwei- oder mehrsäurig ist. Damit steht für das Chinamin im Einklang, dafs auch das spec. Drehungsvermögen seiner Salze in absolut alkoholischer Lösung nahezu gleich ist (siehe oben), was bei den anderen Chinabasen wieder nicht zutrifft."

O. Hesse (1) theilt mit, dafs zahlreiche Analysen des bei 100° getrockneten *Chinamins* weit besser zu der neueren Formel $C_{19}H_{24}N_2O_2$ als zu der älteren $C_{20}H_{26}N_2O_2$ passen. Das gleiche gilt von dem *Jodhydrat*, das dieselben Zahlen lieferte wie sie Oudemans (2) erhielt. Die Löslichkeit des Salzes in Wasser von 15° wurde mit 1 : 79 ermittelt (3). Auch in Betreff des Platinsalzes stimmt Er in der Hauptsache mit Oudemans überein, findet nur 2 Mol. Wasser statt 3. Das optische Verhalten fand Er für p = 2 und t = 15° :

bei 97 volumprocentigem Alkohol	$[\alpha]_D = + 104{,}50°$
Chloroform	$[\alpha]_D = + 98{,}50°$
Wasser und 1 Mol. ClH . . .	$[\alpha]_D = + 116{,}08°$
" " 3 " " . . .	$[\alpha]_D = + 117{,}18°$.

O. Hesse (4) benennt *Cuscamin* und *Cuscamidin* zwei Alkaloïde, die Er aus dem Alkaloïdgemisch einer C. pelleteriana nach Abscheidung des Aricins mittelst Essigsäure durch Salpetersäure abschied. Der Niederschlag, das Nitratgemisch, wird mit Natronlauge zersetzt, die Alkaloïde in Aether aufgenommen und der Aetherrückstand mit wässeriger Oxalsäure erwärmt. Cuscaminoxalat krystallisirt aus, das Cuscamidin bleibt in Lösung. Das Cuscamin wird aus Alkohol leicht in farblosen glatten, am Ende abgestumpften Prismen erhalten, die leicht in Aether, Chloroform und heifsem, schwer in kaltem Alkohol löslich sind. Es reagirt sehr schwach alkalisch und schmilzt unter Zersetzung bei 218° (uncorrigirt). In Schwefelsäure löst es sich mit gelber

(1) Ann. Chem. 199, 333. — (2) Siehe diesen JB. S. 816. — (3) Siehe Ebendaselbst. — (4) Ann Chem. 200, 302.

Farbe, beim Erwärmen braun werdend, Molybdänschwefelsäure färbt grün. Mit concentrirter Salpetersäure liefert es eine beim Stehen unverändert gelb bleibende Färbung. Es fluorescirt nicht in saurer Lösung und liefert mit Eisenchlorid keine Färbung. Das *salzs. Salz* ist eine in Wasser lösliche Gallerte, mit *Gold-* und *Platin*chlorid liefert es amorphe gelbe Niederschläge. *Bromwasserstoff*verbindung grofse Krystallblätter, *jodwasserstoffs. Salz* schwer löslicher krystallinischer Niederschlag. Das *salpeters. Salz* sternförmig vereinigte Nadeln. Das *Acetat* krystallisirt nur beim langsamen Verdunsten. Das neutrale *Sulfat* und *Oxalat* bilden zarte Nadeln, die sauren Salze derbe Prismen. Das *Cuscamidin* unterscheidet sich vom Cuscamin nur dadurch, dafs beide Alkaloïde durch Salpetersäure aus je ungleich concentrirter Lösung gefällt werden (1). Die Mittheilungen über Chinarinden siehe in der Originalabhandlung.

Drygin (2) benennt *Chinichin* ein Alkaloïd, das er in der Mutterlauge der von Ihm dargestellten Doppelverbindung von salzs. Chinin mit Harnstoff (3) auffand. Es ist in Alkohol und Chloroform leicht löslich, krystallisirt in durchsichtigen Rhomboëdern; die alkoholische Lösung mit Wasser bis zur Trübung versetzt, scheidet Tröpfchen ab, die zu concentrisch gruppirten sechsseitigen Täfelchen erstarren. Das *Sulfat* ist schwer löslich, aus heifser Lösung krystallisirt es in diamantglänzenden harten rhombischen Prismen. Mit *Salzsäure* bildet es ein básisches, in Wasser sehr leicht lösliches Salz, die neutrale Verbindung krystallisirt sehr schwer. Die antifebrile Wirkung des Chinichins übertrifft die des Chinins.

H. Gal und A. Étard (4) veröffentlichen Ihre im vorigen Jahresbericht (5) über Hydratderivate des *Strychnins* schon mitgetheilte Arbeit an anderem Orte und fügen einige Farbenreactionen an, die sowohl das *Dihydrostrychnin* $C_{21}H_{26}N_2O_4$, als das *Trihydrostrychnin* $C_{21}H_{28}N_2O_5$ liefern. Eisenchlorid, Kalium-

(1) Welches leichter, ist in Folge eines Schreib- oder Druckfehlers nicht zu entnehmen. — (2) Russ. Zeitschr. Pharm. **18**, 356. — (3) JB. f. 1878, 882. — (4) Bull. soc. chim. [2] **31**, 98. — (5) JB. f. 1878, 910.

chromat sowie andere oxydirende Agentien liefern gefärbte Producte, Bromwasser liefert Purpurfärbung resp. braune Flocken, die in Salzsäure carminroth auflöslich sind. Die Bromfärbung wird durch Zinkzusatz aufgehoben, durch Bromwasser wieder hervorgerufen u. s. w. Concentrirte Kalilauge giebt aus beiden Basen ein deutlich nach Chinolin riechendes Oel. Sie halten es jetzt für möglich, daſs Schützenberger's Oxystrychnin und Dioxystrychnin (1) mit Ihren Basen nicht identisch, sondern Oxyderivate derselben sind.

Von A. Ladenburg (2) wurde die *synthetische* Darstellung des *Atropins* ausgeführt, indem die bekannten Spaltungsproducte dieses Alkaloïds, *Tropin* und *Tropasäure*, oder vielmehr tropas. Tropin mit verdünnter Salzsäure längere Zeit auf dem Wasserbade erwärmt wurden. (Das benutzte Tropinsalz war frei von Atropin.) Nach längerem Behandeln schied sich ein Oel ab, von dem abfiltrirt wurde. Das Filtrat mit Kaliumcarbonat nahezu gesättigt, lieſs noch etwas von diesem öligen Körper fallen, sodann mit überschüssigem kohlens. Kali versetzt, scheidet sich ein alsbald zu farblosen Nadeln erstarrendes Oel ab, das in wenig Alkohol gelöst und in die 5fache Menge Wasser gegossen, wieder ölig ausfällt, nach einigen Stunden aber in die dem Atropin charakteristischen Nadeln übergeht. Zwischen diesem und dem käuflichen Atropin konnte kein Unterschied beobachtet werden. Der Schmelzpunkt der künstlichen Base liegt bei 113,5°, bei welcher Temperatur auch reines natürliches Atropin entgegenstehend den gewöhnlichen Angaben sich verflüssigt. Die Salzsäurelösung des synthetischen Alkaloïds gab alle Atropinreactionen, Goldchlorid fällte aus der concentrirten ein langsam erstarrendes Oel, aus der verdünnten direct Krystalle. Ueber die Art der Vereinigung von Tropin und Tropasäure spricht sich Ladenburg bei der groſsen Zahl von Möglichkeiten vorderhand nur dahin aus, daſs das Atropin möglicherweise als Derivat des Tropids $C_9H_8O_2$ (3) aufzufassen sei. Schlieſslich glaubt Er, daſs

(1) JB. f. 1858, 373. — (2) Ber. 1879, 941. — (3) Siehe diesen JB. folgende Abhandlung.

durch analoge Processe andere Alkaloïde aus ihren Zersetzungsproducten restituirbar sind.

Derselbe (1) erhielt durch Destillation des *Tropins* über Aetzbaryt, Aetzkalk oder auch über schwach glühenden Natronkalk größere Mengen von *Methylamin* und nur Spuren eines braunen Oels, das önantholartig roch, aber nicht klargestellt werden konnte. Tropin mit rauchender Salzsäure unter Zuhülfenahme von Eisessig als Verdünnungsmittel auf 180° erhitzt, das Reactionsproduct mit Aetzkali übersättigt und destillirt, liefert ein alkalisch reagirendes, ammoniakalisch riechendes Oel, das in Wasser ziemlich leicht löslich ist und in salzsaurer Lösung mit *Pikrinsäure* einen Niederschlag giebt, der aus Wasser krystallisirt schöne gelbe Nadeln der Zusammensetzung $C_8H_{13}N$, $C_6H_2(NO_2)_3OH$ bildet. Die Base selbst wurde direct aus Atropin durch Erhitzen desselben mit Eisessig und Salzsäure auf 180°, Uebersättigen mit Kali und Ausschütteln mit Aether isolirt und aus der mit Aetzkali getrockneten ätherischen Lösung als zwischen 162 und 163° übergehendes Oel dargestellt. Sie besitzt die Zusammensetzung $C_8H_{13}N$, wird *Tropidin* genannt, hat einen betäubenden, an Coniin erinnernden Geruch, bei 0° das spec. Gewicht von 0,9665 und eine Dampfdichte von 4,08 (berechnet 4,26), Mit dem zwei- bis vierfachen Volum Wasser versetzt bildet sie eine klare Lösung, die durch mehr Wasser bleibend getrübt wird, außerdem scheint sie in sehr verdünnter Potaschelösung in der Hitze schwerer löslich zu sein als in der Kälte. Das *salzs. Tropidin* färbt sich beim Eindampfen am Wasserbad rothviolett, unter anscheinender Zersetzung. Das *Platinsalz* $(C_8H_{13}NHCl)_2PtCl_4$ krystallisirt gut, ebenso das *Golddoppelsalz* $C_8H_{13}N . HCl . AuCl_3$, das aus heißem Wasser umkrystallisirt werden kann. Tropidin mit überschüssigem *Jodäthyl* auf 100° erwärmt, sodann mit Wasser versetzt liefert direct keine wohlcharakterisirte Verbindung. Durch Behandlung der wässerigen Flüssigkeit mit frisch gefälltem Chlorsilber und Zusatz von Goldchlorid erhält man aber gelbe Prismen des Doppelsalzes $C_8H_{13}N . C_2H_5Cl$.

(1) Ber. 1879, 944.

$AuCl_3$, ebenso ein entsprechendes Platindoppelsalz, das in Wasser leicht löslich ist und aus demselben in kleinen Octaëdern krystallisirt. Das Tropidin übt keine Pupillenwirkung aus. — Bezüglich der entwickelten Anschauungen über die Natur des Tropidins siehe die Originalabhandlung. Ladenburg macht darauf aufmerksam, dafs es isomer ist mit dem Vinyldiacetonamin von Heintz (1) und in der Zusammensetzung dem Collidin einer-, dem Coniin andererseits sehr nahe steht :

Collidin	Tropidin	Coniin
$C_8H_{11}N$	$C_8H_{13}N$	$C_8H_{15}N$.

C. R. A. Wright und A. P. Luff (2) haben aus japanischer Aconitwurzel ein *Alkaloïd* isolirt, das verschieden ist von den basischen Bestandtheilen der anderen Aconitarten, wahrscheinlich aber identisch mit dem von Paul und Kingzett (3) aus derselben Wurzelspecies dargestellten Alkaloïde. Die Darstellung geschah in der Weise, dafs die Wurzel mit Alkohol, der 1 Proc. Weinsäure enthielt, extrahirt, das Extract auf ein kleines Volumen verdampft, dann mit Wasser verdünnt und die filtrirte klare Flüssigkeit wiederholt mit Aether geschüttelt wurde, um harzige Bestandtheile zu entfernen; dann liefs sich das durch Soda in Freiheit gesetzte Alkaloïd mit Aether ausschütteln, in wässerige Weinsäurelösung aufnehmen, aus der es dann abermals mit Soda gefällt und in Aether gelöst wurde. Dasselbe hinterliefs bei freiwilliger Verdunstung Krystalle, die leicht von anhängendem Syrup befreit und aus Aether umkrystallisirt werden konnten. Die Ausbeute an Krystallen betrug 0,18 Proc., an amorphen Basen 0,17 Proc. Durch fractionirte Krystallisation der Base sowie einiger Salze wurden stets identische Fractionen erhalten, die zur Formel $C_{66}H_{88}N_2O_{21}$ stimmende Resultate gaben. Hierzu stimmten auch ihre Golddoppelsalze. Sie bezeichnen dieselben mit *Japaconitin*, werfen dabei gleichzeitig die Möglichkeit auf, dafs die Base ein Anhydroderivat eines Alkaloïds der Formel $C_{33}H_{47}NO_{12}$ sei (Japaconitin $= 2\,C_{33}H_{47}NO_{12} - 3\,H_2O$), welches Ihnen zwar nicht

(1) JB. f. 1878, 445. — (2) Chem. Soc J. **35**, 387. — (3) JB. f. 1878, 904.

darzustellen gelang, dessen Existenz aber nicht unwahrscheinlich sei und dem Sie den Namen Japaconitin eventuell übertragen würden, das jetzige Japaconitin dann *Sesquiapo-japaconitin* benennend. Das Japaconitin schmilzt bei 184 bis 186° (corrigirt), während Aconitin bei 183 bis 184° schmilzt (1). Das *bromwasserstoffs. Japaconitin* krystallisirt leicht und besitzt die Formel $C_{66}H_{88}N_2O_{21} . 2 HBr + 5 H_2O$. Auch das *Nitrat* kann leicht krystallisirt erhalten werden. — Japaconitin mit concentrirter Weinsäure 8 Stunden gekocht, wird nicht verändert. (Aconitin liefert hierbei die Apo-Base.) Durch Erhitzen mit alkoholischer Kalilauge wird das Japaconitin verseift, auf ganz analoge Weise wie beim Aconitin konnte *Benzoësäure* und eine neue Base, das *Japaconin* $C_{26}H_{41}NO_{10}$, erhalten werden, das einen gelblichen Firnifs darstellt, der leicht löslich in Aether, Alkohol und Chloroform, unlöslich in Wasser ist. Das aus demselben dargestellte *Jodquecksilbersalz* hat die Zusammensetzung $C_{26}H_{41}NO_{10} . HJ . HgJ_2$. Den Spaltungsproducten nach kommt dem Japaconitin die Formel : (C_7H_5O)-O-$(C_{26}H_{39}NO_7{=}O)$-O-$(C_{26}H_{39}NO_7{=}O)$-O-(C_7H_5O) zu. Japaconitin sowie Japaconin mit Benzoësäureanhydrid liefern ein und dasselbe Derivat, das vierfach benzoylisirt ist : $C_{26}H_{39}NO_7(O . C_7H_5O)_4$; es stellt in Aether leicht lösliche Flocken dar, die nicht krystallisiren, leicht wieder verseift werden und dabei die theoretisch erforderliche Menge Benzoësäure liefern. Es giebt keine krystallisirbaren Salze. Das Nitrat ist sehr schwer löslich in Wasser. Die oben beschriebene syrupöse Mutterlauge enthält nichts Krystallisirbares mehr. Bei Versuchen dieselben mittelst der Quecksilberjoddoppelverbindung näher zu untersuchen, wurde eine kleine Menge einer amorphen Base erhalten, die dem Japaconin sehr ähnlich ist.

C. R. A. Wright und A. E. Menke (2) haben die oben erwähnten Versuche durchgeführt, die hypothetische *Muttersub-*

(1) In der ersten Mittheilung (JB. f. 1878, 902) über Aconitin ist der Schmelzpunkt unrichtig angegeben, den Sie hiermit corrigiren. — (2) Chem. Soc. J. **35**, 399.

stanz $C_{26}H_{39}NO_7(OH)_3C_7H_5O$ des *Japaconitins* zu isoliren und diefs, da die Möglichkeit vorlag, dafs saure Flüssigkeiten sie unter Wasserabspaltung in das Japaconitin überführen könnten, mit neutralen Agentien. Es wurde aber nur die Base $C_{66}H_{88}N_2O_{21}$ erhalten, so dafs es den Anschein hat, schon durch blofse Temperaturerhöhung gehe die gemuthmafste Anhydrisirung vor sich.

Die Arbeit von Tobien (1) über *Veratrumalkaloïde* ist schon im JB. f. 1878, S. 908 abgehandelt worden.

C. R. A. Wright und A. P. Luff (2) haben auch die Alkaloïde von *Veratrum album* untersucht. Der mit weinsäurehaltigem Alkohol erhaltene Extract, der stets auf neue Partien Wurzel gebracht und so möglichst concentrirt erhalten wurde, gab fractionirt mit Soda gefällt und fractionirt in Aether aufgenommen vier verschiedene Alkaloïdfractionen, von denen die auf Zusatz von Soda zuerst ausfallende und in Aether am unlöslichsten 1, die in Aether leicht löslichste 4 heifsen soll. 1, 2, 3 sind krystallisirt, 4 ist amorph [aus 12 kg Wurzel 50 g Alkaloïde (0,42 Proc.)]. *Fract. 3.* Die aus Aether umkrystallisirte Base wurde mit verdünnter Schwefelsäure behandelt, wobei ein halbgelatinöses sehr schwer lösliches Sulfat entstand, das mit Alkohol und Soda gekocht beim Erkalten lockere Krystalle lieferte. Dieselben sind nach $C_{26}H_{37}NO_3 + 1^1/_2 H_2O$ zusammengesetzt, dürften aber wahrscheinlich ganz unzersetzt $2 H_2O$ enthalten. Das *Goldsalz* $C_{26}H_{37}NO_3 . HClAuCl_3$ ist krystallinisch. Diese Base, das *Jervin* und identisch mit dem Jervin von Will und dem von Simon, liefert ein krystallisirtes *Chlorhydrat*, das in kochendem und kaltem Wasser und noch schwerer löslich in Salzsäure, aber in Essigsäure löslich ist; auch das *Nitrat* ist nur schwierig auflöslich in Wasser. Der Schmelzpunkt der reinen Base liegt bei 237°, wird häufig aber niedriger gefunden (231°). In concentrirter Schwefelsäure gelöst liefert das Jervin eine gelbe Flüssigkeit, die durch braun in grünlichbraun übergeht. — Das Filtrat vom *Jervinsulfat* enthält eine zweite Base, die durch

(1) Monit. scientif. [3] 9, 54. — (2) Chem. Soc. J. 35, 405; Chem. News 40, 94.

Ausfällen mit Aetznatron gewonnen und dann wieder ins Sulfat verwandelt wurde, das krystallisirt, leicht löslich in warmer ebenso in kalter verdünnter Schwefelsäure, schwerer löslich in reinem kalten Wasser ist. Auch das *Chlorhydrat* krystallisirt und ist leicht löslich. In concentrirter Schwefelsäure löst sich die freie Base mit gelber Farbe auf, die durch braungelb in ein bräunlichroth übergeht. Dieses Alkaloïd krystallisirt aus Alkohol wasserfrei, besitzt die Zusammensetzung $C_{26}H_{43}NO_2$, sein *Goldsalz* die $C_{26}H_{43}NO_2HCl . AuCl_3$ und wird *Rubijervin* genannt. Jervin und Rubijervin sind in reinem Zustand in Aether schwer löslich, leicht löslich aber, wenn ihnen andere in Aether für sich leicht lösliche Basen noch anhaften. *Fract. 1.* Die aus dem Acetat erhaltenen Krystalle enthalten hauptsächlich *Pseudojervin* $C_{29}H_{43}NO_7$, nebst Spuren von anhängendem Jervin und Rubijervin. Durch Ueberführung in das Sulfat wurde das Pseudojervin vom Jervin, durch nachherige Verwandlung in das Hydrochlorat vom Rubijervin getrennt. Sein *Sulfat* ist nämlich in kaltem Wasser schwer, leicht aber in heifsem löslich, sein *Chlorhydrat* schwer löslich in heifsem und kaltem Wasser, leichter in verdünnter Salzsäure. Das Pseudojervin schmilzt in ganz reinem Zustand bei 299° unter momentaner Bräunung und giebt mit concentrirter Schwefelsäure dieselbe Reaction wie das Jervin. Es ist von all den krystallisirten Alkaloïden dieser Veratrumwurzel das in Aether am schwersten lösliche. *Fract. 3* enthielt neben Jervin wenig Pseudojervin und noch weniger Rubijervin, hauptsächlich eine amorphe Basis, das *Veratralbin* $C_{28}H_{43}NO_5$, welches die Fraction 4 bildet. In dieser letzteren konnte einmal etwas Jervin nachgewiesen werden, sie enthält aber wahrscheinlich auch Veratrin (an 10 Proc.), wie aus dem Umstand geschlossen wird, dafs beim Verseifen etwas *Veratrinsäure* sich gewinnen liefs, wobei die stark zum Niesen reizende Wirkung gleichzeitig aufgehoben wurde. Cevadinsäure nachzuweisen gelang nicht. Jervin, Pseudojervin und das Veratralbin können nicht verseift werden, auch die Isolirung eines Benzoylderivates aus Jervin vermittelst Benzoësäureanhydrids mifslang, obzwar die Existenz eines solchen nicht ausgeschlossen wird. Die zum Niesen rei-

sende Wirkung des Veratrum album scheint nur von beigemischtem Veratrin herzurühren, das höchstens 1,25 der Gesammtalkaloïde ausmacht.

C. R. A. Wright (1) untersuchte auch noch die Wurzel von *Veratrum viride*. Die Methode war gleich der in der vorhergehenden Abhandlung und es resultirten auch ganz ähnliche Resultate. Es gelang, *Jervin*, *Pseudojervin*, *Rubijervin*, *Veratralbin* aber nur in Spuren, desgleichen Veratrin, aufserdem aber und zwar als Haupbestandtheil *Cevadin* zu isoliren. Letzterem ist die zum Niesen reizende Wirkung dieser Wurzel zuzuschreiben. 1 kg Wurzel enthält :

	Veratrum album	V. viride
Jervin	1,3	0,2
Pseudojervin	0,4	0,15
Rubijervin	0,25	0,02
Veratralbin	2,2	Spur
Veratrin	0,05	Spur (weniger als 0,004)
Cevadin	0,0	0,43
	4,20 g	0,80 g.

Ch. Bullock (2) verarbeitete *Veratrum viride* auf Alkaloïde. Hierbei machte Er die Beobachtung, dafs die beim Eindampfen der Extracte sich abscheidenden harzartigen Substanzen den gröfsten Theil der Basen enthalten. Dieselben werden durch Behandlung der Harze mit Kalkmilch, Eindampfen und Ausziehen des Rückstandes mit Alkohol gewonnen und nach Ueberführung ins Acetat mit Aetznatron niedergeschlagen. So konnten pro kg Rinde 6,612 g Alkaloïde erhalten werden, während Wright (3) nur 0,8 g erhielt, wahrscheinlich in Folge Vernachlässigung obigen Umstandes.

Nach F. Müller und L. Rummel (4) wird zur Darstellung von *Alstonin* (5) der alkoholische Extract der Rinde von Alstonia constricta mit Wasser und etwas Salzsäure versetzt,

(1) Chem. Soc. J. 35, 421; Chem. News 40, 94. — (2) Pharm. J. Trans. [3] 10, 186. — (3) Siehe JB. f. 1878, 905. — (4) Chem. Soc. J. 35, 31. — (5) JB. f. 1878, 894.

filtrirt, mit Ammoniak übersättigt und werden die abgeschiedenen Flocken in Aether aufgenommen. Durch Wiederholung dieser Operationen wird es gereinigt und stellt dann eine orangegelbe brüchige durchsichtige Masse dar, die bei 100° schmilzt und bei höherer Temperatur verkohlt. In Alkohol, Aether, verdünnten Säuren ist es leicht löslich, nur wenig in Wasser. Seine Lösungen zeigen eine starke blaue Fluorescenz und geben mit den gewöhnlichen Alkaloïdreagentien Niederschläge. Gerbsäure fällt nur das Acetat und die freie Base, aber nicht das Chlorhydrat. Concentrirte Salpetersäure löst Alstonin roth, beim Erwärmen gelb, concentrirte Schwefelsäure rothbraun, nach einiger Zeit schmutzig-grün, Salzsäure gelblich. Alstonin unterscheidet sich von *Ditamin* (1) namentlich durch sein Verhalten gegen Säuren und seine Fluorescenz. — *Duboisin* (2) ist ein flüchtiges Alkaloïd aus Blättern und Zweigen von Duboisia myoporoïdes (R. Br.) und wahrscheinlich identisch mit dem von Staiger gefundenen Piturin aus Duboisia Hopwoodii. Es wird wie Nicotin dargestellt und ist eine leichte gelbliche Flüssigkeit von intensivem Geruch und stark basischem Charakter. Es ist mischbar mit Aether, Alkohol und Wasser und löst sich ohne Färbung in concentrirten Säuren. Das *Chlorhydrat* ist zerfliefslich und giebt Niederschläge mit Kaliumdijodid, Kaliumquecksilberjodid, Kaliumwismuthjodid und Gerbsäure, nicht aber mit den übrigen gebräuchlichen Alkaloïdreagentien, wodurch es sich von dem sonst ähnlichen Nicotin unterscheidet.

C. Tanret (3) veröffentlicht ausführlich Seine im Wesentlichen schon mitgetheilte Untersuchung über *Ergotinin* (4). Die Formel desselben (siehe JB. f. 1878, 915, Anmerk. 1) ist $C_{35}H_{40}N_4O_6$. Es ist rechtsdrehend und zwar bei der krystallisirten Base $[\alpha]_j$: = + 334 bis 336, für die amorphe = + 192 bis 175. Zusatz von Säuren oder Alkalien vermindert das Drehungsvermögen sehr bedeutend. Die charakteristische Reaction für beide Basen ist die durch Violett in Blau übergehende anfäng-

(1) JB. f. 1878, 892. — (2) JB. f. 1878, 894. — (3) Ann. chim. phys. [5] 17, 493. — (4) JB. f. 1878, 914; f. 1877, 943; f. 1876, 834; f. 1875, 782.

lich orangerothe Färbung, die Spuren derselben mit Essigäther übergossen auf Zusatz von Schwefelsäure geben. Jod, Jodkaliumlösung sowie Brom fällen die Salzlösungen, der erste Niederschlag wird durch Potasche entfärbt und liefert noch die Ergotininreaction, ist also vielleicht ein Additionsproduct, der zweite zeigt die beschriebene Eigenschaft nicht und dürfte ein Substitutionsproduct sein. Das *Ergotinin* reagirt nicht alkalisch, seine Salze werden schon durch Wasser zersetzt. Die Lösungen derselben fluoresciren violett; es ist unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol (in der Kälte 200 Thl., in der Kochhitze 50 bis 60 Thl.), in Aether und Chloroform. Neben Ergotinin fand Er in kleiner Menge eine dem Cholesterin in gewisser Beziehung täuschend ähnliche Substanz, die sich aber durch ihre verschiedene Löslichkeit sowie durch das Drehungsvermögen von jenem wesentlich unterschied und von Ihm als ein Aether des Cholesterins betrachtet wird.

P. Yvon (1) beschreibt die Herstellung von *Mutterkornextracten* behufs deren Verwendung zu subcutanen Injectionen.

J. U. Lloyd's (2) Mittheilung über die Darstellung und Eigenschaften des Berberins sowie seiner Salze bringt im Wesentlichen nur Bekanntes.

H. Weidel's Arbeit über das *Berberin* (3) ist auch an anderem Orte (4) veröffentlicht worden.

A. B. Prescott (5) liefert eine Zusammenstellung der Pflanzen, die *Berberin* enthalten.

P. N. Arrata (6) gewann aus der in Uruguay vorkommenden Composite *Mio-Mio* (Baccharis cordifolia Lam.) in der Art ein neues Alkaloïd, das *Baccarin*, dafs Er die trocken gepulverte Pflanze mit warmem Wasser vollständig erschöpfte, die Auszüge mit Kalk und Magnesia zur Trockne dampfte und dann mit Amylalkohol auszog. Nach dem Verdunsten des Lösungsmittels bleibt die Base in mikroskopischen Nadeln zurück.

(1) Pharm. J. Trans. [3] 10, 470. — (2) Pharm. J. Trans. [3] 10, 125. — (3) JB. f. 1878, 895. — (4) Ber. 1879, 410. — (5) Pharm. J. Trans. [3] 10, 404. — (6) Pharm. J. Trans. [3] 10, 6.

Sie ist in Wasser sehr schwer, leichter in Alkohol und Aether löslich, am besten in Amylalkohol. Die wässerige Lösung reagirt nicht auf Pflanzenfarben. Gegenüber den gewöhnlichen Alkaloïdreagentien verhält sie sich entsprechend ihrem Charakter als Pflanzenbase.

G. Fraude (1) theilt mit, daſs die Rinde, aus der Er (2) das *Aspidospermin* isolirte, nach einer Angabe von P. N. Arrata von der Aspidosperma Quebracho blanca herstammt, und daſs die Quebracho Colorada einen von Seinem Alkaloïd verschiedenen Körper enthält. Die Analyse der Base sowie des Platinsalzes setzt nunmehr die Formel $C_{22}H_{30}N_2O_2$ auſser Zweifel. Bezüglich der *Darstellung* dieses Alkaloïds wird empfohlen hohe Temperaturen möglichst zu vermeiden, ferner den Rest von Alkaloïd der nach dem Ausfällen mit Soda in Lösung bleibt mit Phosphorwolframsäure niederzuschlagen und aus dem Niederschlage nach Zersetzung mit Aetzbaryt und Trocknen bei gelinder Temperatur mit Alkohol zu extrahiren. 1 Thl. Aspidospermin löst sich in 6000 Thl. Wasser, 48 Thl. 99 procentigem Alkohol, 106 Thl. absolutem Aether bei 14° C. Sehr charakteristisch für dasselbe ist eine weiter unten zu beschreibende Reaction mit Ueberchlorsäure; ferner das Verhalten beim Zusammenreiben mit concentrirter Schwefelsäure und Bleisuperoxyd. Hierbei tritt anfänglich braune, dann Kirschrothfärbung ein. Jodsäureanhydrid und Schwefelsäure wirken ähnlich, Kaliumdichromat und Schwefelsäure färben olivengrün.

In einer anderen Mittheilung hebt G. Fraude (3) das sehr charakteristische Verhalten des *Aspidospermins* gegen wässerige *Ueberchlorsäure* hervor. Es wird nämlich beim Kochen von minimalen Mengen desselben mit einigen ccm der erwähnten Lösung vom spec. Gewicht 1,13 bis 1,14 die Flüssigkeit intensiv roth gefärbt, welche Färbung beim ruhigen Stehen wochenlang andauert. Interessant, insbesondere für die Stellung dieses Körpers in der Reihe der Alkaloïde ist, daſs von all den unter-

(1) Ber. 1879, 1560. — (2) JB. f. 1878, 916. — (3) Ber. 1879, 1558.

suchten Pflanzenbasen nur *Brucin* und *Strychnin* mit Ueberchlorsäure gleichfalls Farbenreactionen liefern und zwar ersteres eine dunkel madeirafarbige, letzteres eine röthlichgelbe. Auch die Absorptionsstreifen dieser Lösungen sind für alle drei Basen sehr ähnlich. Die gebildeten Farben verschwinden auf Zusatz von Zink oder schwefliger Säure schon in der Kälte. — Jodsäureanhydrid, von Selmi (1) als Reagens für Strychnin empfohlen, liefert nach Fraude beim Zusammenreiben mit *Brucin* eine orangerothe, *Morphium* eine tiefviolette, dann hellbraune, in Lösung mit Curarin eine Rosafärbung. — Chlorgas (2) verwandelt die in Wasser fein zertheilte Aspidosperminbase in eine weiſse flockige Masse, die in Salzsäure unlöslich ist und bei 145° sich zersetzt. Aehnlich wirkt Brom. Die Salze des Aspidospermins krystallisiren stets nur unvollständig. Das *Sulfat* hat die Zusammensetzung $(C_{22}H_{30}N_2O_2)_2H_2SO_4$, das *Chlorid* $(C_{22}H_{30}N_2O_2)_3(HCl)_4$. Verdünnte Lösungen der Base liefern mit beiden Kaliumchromaten gelbe Niederschläge, die an der Luft rasch grün werden. Die versuchten Alkaloïdreagentien gaben gleichfalls sämmtlich Niederschläge. Die salzs. Lösung wirkt auf Fehling'sche Lösung reducirend.

H. v. Gelder (3) hat aus zwei *Cadavern* nach dem Stas-Otto'schen Verfahren *alkaloïdartige Stoffe* erhalten, welche in ihren Eigenschaften den von L. Liebermann (4) beschriebenen glichen. Die Prüfungen auf die einzelnen bekannten Alkaloïde ergaben negative Befunde, wohl aber traten die Gruppenreactionen ein.

F. Selmi (5) beschreibt eine giftige *alkaloïd*ähnliche Substanz, die Er in zwei exhumirten *Leichen* nachweisen konnte. Dieselbe hat deutliche basische Eigenschaften und zeigt folgende charakteristische Reactionen : Mit Goldchlorid einen gelben Niederschlag, aus welchem nach kurzer Zeit metallisches Gold ausgeschieden wird. Mit Quecksilberchlorid einen weiſsen Niederschlag. — Einige Tropfen ihrer Lösung am Uhrglas ver-

(1) JB. f. 1878, 1085. — (2) Ber. 1879, 1560. — (3) Arch. Pharm. [3] 14 (1879), 331. — (4) JB. f. 1876, 1028. — (5) Gazz. chim. ital. 9, 33; vgl. JB. f. 1878, 1084.

dampft hinterlassen einen Rückstand, welcher mit Schwefelsäure und Salpetersäure oder mit letzterer allein eine citronengelbe Färbung giebt, die auf Zusatz von Aetzkali intensiv orangeroth wird. — Derselbe (1) fand, dafs durch freiwillige *Verwesung* von *Eiweifs* bei Luftabschlufs *alkaloïd*artige Substanzen entstehen, welche mit den sogenannten Leichenalkaloïden Aehnlichkeit haben. Er erhielt zwei Basen, eine flüchtige und eine nichtflüchtige. Erstere zeigt eine alkalische Reaction und hat einen eigenthümlichen schwachen Geruch. Sie giebt mit Chlorwasserstoff ein krystallinisches zerfliefsliches salzs. Salz, dessen Lösung von jodhaltiger Jodwasserstoffsäure und von Platinchlorid gefällt wird. Die schwefels. Lösung liefert mit Goldchlorid einen gelben krystallinischen Niederschlag. Diese Base scheint nicht giftig zu sein. Die nichtflüchtige Base giebt auch mit Chlorwasserstoff ein krystallisirtes salzs. Salz und zeigt alle die Reactionen, welche für Alkaloïde im Allgemeinen charakteristisch sind. Sie liefert aufserdem mit jodhaltiger Jodwasserstoffsäure einen braunen krystallinischen Körper und hat starke giftige, dem Curare ähnliche Eigenschaften.

Kohlenhydrate, Glycoside.

A. P. N. Franchimont (2) untersuchte den aus *Tunicin*, der thierischen Cellulose, entstehenden *Zucker*. Die in gewöhnlicher Art gereinigten Mäntel wurden nach einer Vorschrift von Braconnet mit dem anderthalbfachen Gewicht concentrirter Schwefelsäure angerieben. Nach vierundzwanzig Stunden zeigte die verdünnte Flüssigkeit Rechtsdrehung, wurde dann 48 Stunden gekocht, hierauf heifs mit Baryumcarbonat gesättigt und nach dem Filtriren eingedampft. Nach einiger Zeit krystallisirte ein Zucker aus, der nach seinem Verhalten *Dextrose* war.

(1) Gazz. chim. ital. 9, 85. — (2) Ber. 1879, 1938; Compt. rend. 89, 711, 713, 755.

Ob deshalb das Tunicin mit Cellulose identisch ist, hält Franchimont noch nicht für erwiesen. — Nach der Liebermann'schen Acetylirungsmethode erhielt Er aus *Glucose* eine in Wasser unlösliche Masse, die aus Aether in weifsen blumenkohlartig vereinigten Individuen krystallisirt. Die Krystalle werden von Kaliumchromat in Eisessig gelöst nicht angegriffen, Phosphorpentachlorid liefert einen chlorhaltigen Körper, der bisher nicht krystallisirt erhalten wurde. Der Zusammensetzung nach ist die Substanz *Octacetylsaccharose* (Diglucose, vgl. den Artikel von Demole, diesen JB. S. 857), also der von Schützenberger (1) nur amorph erhaltene Körper. Mit dieser Annahme stimmen auch die Resultate der Acetylbestimmung, die nach den üblichen Methoden nicht, leicht jedoch so vorgenommen werden konnte, dafs die Substanz mit concentrirter Schwefelsäure übergossen nach 24stündigem Stehen verdünnt und mit Wasserdampf destillirt wurde. Das Destillat gab beim Titriren gut stimmende Zahlen. — *Pflanzencellulose* wird durch das Liebermann'sche Acetylirungsverfahren nicht verändert, leicht aber wenn statt Natriumacetat einige Tropfen Schwefelsäure zugesetzt werden. Es tritt sofort heftige Reaction ein und schwedisches Filtrirpapier löst sich mit Leichtigkeit. Das in Wasser gegossene Product scheidet einen weifsen Niederschlag ab, der sich schlecht absetzt und filtriren läfst; nach dem Trocknen wird er mit kaltem Alkohol behandelt, sodann aus heifsem Alkohol umkrystallisirt. Er bildet dann feine weifse Prismen, die schwerlöslich in Alkohol, noch weniger löslich in Aether und Wasser sind, bei 212° schmelzen. Nach Analyse und Acetylbestimmung dürfte der Körper eine *elffach-acetylirte Triglucose* sein. Der oben erwähnte kalte alkoholische Auszug enthält noch einen anderen sehr schwer rein darstellbaren amorphen Körper.

J. M. Eder (2) untersuchte die verschiedenen *Salpetersäureäther* der *Cellulose*, gemeiniglich *Nitrocellulosen* genannt. Die

(1) JB. f. 1869, 751. — (2) Wien. Acad. Ber. (2. Abth.) **79**, 537; siehe Wolfram, JB. f. 1878, 923.

Analyse der verschiedenen Verbindungen wurde im wesentlichen nach dem Verfahren von Schulze (1) vorgenommen, nur statt Eisenchlorür und Salzsäure eine mit Eisenvitriol gesättigte starke Salzsäure in den durch Kochen luftfrei gemachten Zersetzungskolben aufsteigen gelassen und der entweichende Stickstoff dann über Natronlauge aufgefangen. Eder unterscheidet fünf verschiedene Verbindungen : 1) *Cellulosehexanitrat* $C_{12}H_{14}O_4(NO_3)_6$, *Pentanitrat* $C_{12}H_{15}O_5(NO_3)_5$, *Tetranitrat* $C_{12}H_{16}O_6(NO_3)_4$, *Trinitrat* $C_{12}H_{17}O_7(NO_3)_3$ und *Dinitrat* $C_{12}H_{18}O_8(NO_3)_2$. Das *Hexanitrat* ist höchst nitrirte Cellulose. Das durch 1 Vol. Salpetersäure und mindestens 2 Vol. Schwefelsäure erhaltene Product ist indefs immer mit niederen Nitrirungsstufen vermischt. Es wird von diesen durch wiederholte ein bis zweitägige Digestion mit einem Gemenge von 3 Thl. Aether und 1 Thl. Alkohol befreit. Es hat die Structur der Baumwolle, ist leichter explosiv und entzündlich als andere Pyroxyline. Vollkommen frei von anhängender Säure, wird es selbst durch fortgesetztes Erhitzen auf 100° nicht verändert, sehr leicht aber wenn Spuren freier Säure anwesend sind. Es löst sich nicht in Aether-Alkohol, Aether, Alkohol, Methylalkohol, Eisessig, Essigäther. Aceton bildet mit ihm eine Gallerte, die bei weiterem Acetonzusatz sich endlich auflöst. Es entsteht auffallenderweise bei der Nitrirung vermittelst Kalisalpeter und Schwefelsäure niemals. Die folgenden drei Nitrate, die sämmtlich in Aetheralkohol löslich sind, nicht in Aether und Alkohol, können direct unter ganz bestimmten Bedingungen erhalten werden, die auszugsweise nicht mittheilbar sind; sie sind zum Theil auch von einander wie von dem Hexanitrat trennbar. Sämmtliche Nitrate, auch das Hexanitrat, gehen mit Kali oder Ammoniak behandelt in *Cellulosedinitrat* über, welches in allen den obigen Lösungsmitteln leicht, nur in Aether schwer löslich ist, übrigens auch bei der Einwirkung sehr verdünnter heifser Salpetersäure auf Cellulose direct gebildet wird. Es scheint mit Alkalien Verbindungen einzugehen, die in Aether-Alkohol unlöslich, löslich in Wasser sind und durch Säuren unter

(1) JB. f. 1872, 881.

Fällung von Dinitrat zersetzt werden. Ein *Mononitrat* unter den Nitrirungsproducten aufzufinden gelang nicht, ebenso konnte es auch nicht durch Behandlung des Dinitrats mit Kalilauge erhalten werden.

A. Girard (1) fand, dafs *Hydrocellulose* (2) sich auch bei der Einwirkung gasförmiger Säuren auf Cellulose bilde. Je nach der mehr oder weniger dichten Beschaffenheit der gewählten Materialien mufs die Einwirkung jedoch länger oder kürzer währen. Von den untersuchten Säuren erwies sich nur schweflige Säure sowie Schwefelwasserstoff wirkungslos, alle aber wirken nur bei gleichzeitiger Anwesenheit von Wasser, so dafs beispielsweise getrocknetes Salzsäuregas getrocknete Baumwolle gar nicht angreift.

J. Riban (3) beobachtete, dafs ein *Stärkekleister,* der durch Kochen von 1 Thl. Stärke mit 100 Thl. Wasser, Sättigen mit Kochsalz und Filtriren bereitet war, nach etwa einem Jahre keine Stärke, sondern, wie Titration mit Fehling'scher Lösung einerseits und Ferridcyankalium andererseits lehrte, *Traubenzucker* und *Dextrin* im Verhältnifs 9 : 1 enthielt, womit auch das Drehungsvermögen (für 200 mm $[\alpha]_D = + 0{,}15^0$) übereinstimmte. Organismen waren weder direct noch nach der Concentration auf einem Filter nachweisbar, weshalb Riban annimmt, dafs gelöste Stärke nach und nach schon durch kaltes Wasser in obigem Sinne eine Veränderung erfährt, die möglicherweise auch in lebenden Pflanzen vor sich gehen kann.

F. Musculus (4) unterscheidet zwei Hauptvarietäten der *Stärke;* die eine ist gestaltlos, diffundirt nicht durch Membranen, ist löslich in Wasser, wird durch diastatische Fermente und durch Mineralsäuren verändert und durch Jod gebläut, geht aber leicht in eine Modification über, die auch in kochendem Wasser unlöslich ist und dann von Fermenten und Säuren nicht mehr angegriffen, von Jod nicht gebläut sondern nur röthlich bis gelb

(1) Compt. rend. **88**, 1322. — (2) Siehe JB. f. 1875, 786. — (3) Bull. soc. chim. [2] **31**, 10. — (4) Compt. rend. **88**, 612.

gefärbt wird, nach Behandlung mit concentrirter Schwefelsäure oder Alkalien aber in die verzuckerbare Abart übergeht. Die zweite Hauptvarietät diffundirt durch Membranen, bildet vereinzelte Krystalle, die schon in kaltem Wasser leicht löslich sind, sich aber leicht aneinanderlagern und immer schwerer löslich werden. Wasser von 50 bis 60° löst sie jedoch immer, Fermente und Säuren verzuckern sie stets. Vereinzelte Krystalle werden von Jod nicht gefärbt, die Lösung ist je nach Concentration röthlich bis blau.

M. Baswitz (1) verfolgte Seine früheren (2) Versuche über *Diastase*wirkung auf *Stärke* und fand, dafs manche Stärkesorten entgegen seinen früheren Beobachtungen schon bei Kohlensäureabschlufs leicht verzuckert werden. Es hat sich nun herausgestellt, dafs diefs von einer Verunreinigung herrührt, die den Rohstoffen der Stärkefabrikation entstammt und die gewissermafsen unter diesen Umständen die Rolle der Kohlensäure übernimmt. Weiter hat sich herausgestellt, dafs Druck (die Versuche gingen nur bei 6 cm Hg Ueberdruck) auf die Verzuckerung ohne Einflufs sei. Die dem Procefs günstigste Temperatur liegt zwischen 45 und 55° sehr nahe bei 50°; bei niedrigeren Temperaturen verlaufende Reactionen gehen langsam, erreichen aber doch die für die günstigste geltende Maximalzahl, die bei höheren nehmen bald ein Ende, indem weit weniger Zucker gebildet wird. Die Concentration des Kleisters und Menge von Diastase influiren folgendermafsen : Einseitige Vermehrung der Stärke steigert die absolute Menge des gebildeten *Zuckers* also die vom Malz geleistete Arbeit, drückt jedoch die pro 100 Stärke gebildete Zuckermenge. Einseitige Diastasevermehrung erhöht auch die absolute Zuckermenge, sonst wirkt sie gerade verkehrt. Die Menge des aus gleich viel Stärke gebildeten Zuckers ist nur bei kurzer Versuchsdauer der Diastasemenge proportional. Schliefslich fand Er, dafs beim Dörren des Malzes bei 56° ein Diastaseverlust nicht stattfindet.

(1) Ber. 1879, 1827. — (2) JB. f. 1878, 1084.

Auch A. Herzfeld (1) hat die Umwandlungsproducte des *Stärkmehls* bei der Einwirkung von *Diastase* näher untersucht. *Maltose* wird nach Ihm am leichtesten dann krystallisirt erhalten, wenn ihre Lösung in 80 bis 85 procentigem Alkohol einige Zeit im verschlossenen Gefäfs bei gewöhnlicher Temperatur stehen gelassen und dann erst der Verdunstung ausgesetzt wird. Es dürfte diefs seinen Grund darin haben, dafs anfänglich ein zerfliefsliches Hydrat vorhanden ist, welches erst bei längerem Stehen in der Kälte in das gut krystallisirende Anhydrid übergeht. Das nach dem Verfahren von Hönig und Rosenfeld (2) erhaltene *Natriumderivat* der Maltose hat die Zusammensetzung $C_{12}H_{21}NaO_{11}$. Bei Verzuckerungen, die über 65° vorgenommen wurden, fiel es auf, dafs die alkoholische Lösung der Maltose nie krystallisiren wollte. Es zeigte sich, dafs diefs von der Beimischung eines unkrystallisirbaren Gummis herrührt, der gewonnen werden kann, wenn das Gemenge in wenig Wasser gelöst, mit 90 procent. Alkohol gefällt und dieses Verfahren 10 bis 12 Mal wiederholt wird. Schliefslich wird in dünner Schicht auf Glasplatten getrocknet. Während der in alkoholischer Lösung verbliebene Theil annähernd das Drehungsvermögen der Maltose besafs, dreht der ausgefällte bedeutend geringer. Letzterer soll *Maltodextrin* heifsen; er unterscheidet sich von der Maltose sowie vom Erythro- und Achroodextrin schon dadurch, dafs er von Wasser sehr rasch verflüssigt wird. Er ist in starkem Alkohol und Aether unlöslich. Wahrscheinlich ist er identisch mit Bondonneau's (3) γ-Dextrin, er zeigt auch beiläufig dasselbe Drehungsvermögen $\alpha = 169{,}6$ bis 173,4 (Bondonneau 164,2). Das Reductionsvermögen betrug indefs stets etwa $^1/_3$ von dem der Maltose, während Bondonneau's Dextrin Fehling'sche Lösung nicht reduciren soll. Von den schon erwähnten zwei Dextrinen unterscheidet es sich ferner durch das nach der Liebermann'schen Methode erhaltene *Acetylderivat*, das in heifsem und kaltem Alkohol sehr leicht löslich ist, während die der anderen zwei Dextrine in kaltem Alkohol sehr schwer lös-

(1) Ber. 1879, 2120. — (2) JB. f. 1877, 900. — (3) JB. f. 1875, 789.

lich sind. Herzfeld schliefst sich der Ansicht (siehe u. a. O. Sullivan, d. JB. S. 845) an, dafs dem Dextrin als solchem ein Reductionsvermögen nicht zukommt.

Von H. T. Brown und J. Heron (1) liegt eine ausführliche Arbeit über *Stärke* und deren Verwandlungen vor, die in Folge ihres grofsen Umfanges nur in ihren wichtigsten Theilen behandelt werden kann. Sie verwendeten zu ihren Versuchen Kartoffelstärke, die zu wiederholtenmalen mit Wasser, dann Kalilauge, Salzsäure (1 Proc.), endlich wieder häufig mit Wasser gewaschen, dann unter 25° getrocknet wurde. Sie enthielt dann nur 0,15 Proc. Asche. Den *Stärkekleister* empfehlen Sie in der Art darzustellen, dafs die Stärke mit einer ungenügenden Menge kalten Wassers zum dünnen Brei angerührt und dieser dann rasch in Wasser von 100° eingegossen wird, so dafs 3 bis 5 Thl. Stärke auf 100 ccm Wasser kommen. *Malzextract.* Dieses erhielten Sie durch 6 bis 12stündiges Behandeln von 100 g hellen gemahlenen Malzes mit 250 ccm kalten Wassers. Die filtrirte Lösung hat ein spec. Gewicht von 1,036 bis 1,040 (Wasser = 1000) und heifst normales Malzextract. Von diesem wird eine genau bestimmte Quantität dem Stärkebrei zugetropft, der in einem constant temperirten Wasserbad steht. Nach beendetem Versuch läfst man auf 15,5° erkalten, mifst das Volum oder bestimmt es aus absolutem und spec. Gewicht. Bei Versuchen die über 15 Minuten andauern wird das Malzextract gleichen Verhältnissen wie der Versuchsbrei ausgesetzt und seine Analyse erst hintennach vorgenommen. Die durch die Umwandlung gebildete feste Substanz wurde in allen Versuchen derart annähernd festgestellt, dafs das spec. Gewicht bei 15,5° (Wasser = 1000 angenommen) minus 1000 durch die Constante 3,86 getheilt wurde. Hiervon ist das im Malzextract enthaltene abzuziehen. Das Reductionsvermögen wurde gravimetrisch bestimmt, auch hier für das Malz-

(1) Ann. Chem. **199**, 165; Chem. Soc. J. **35**, 596. Es liegt wohl im Interesse des noch immer so verwickelten Gegenstandes, wenn die Versuchsbedingungen einer Arbeit möglichst genau mitgetheilt werden, die sich durch exacte Anführung aller Details auszeichnet.

extract die Correctur angebracht, ebenso bei der Feststellung des optischen Verhaltens (1). Zur Bestimmung des absoluten spec. Drehungsvermögen wurde der Theiler 3,86 in Rechnung gezogen, um der Schwierigkeit zu entgehen, die absolute Feststellung der festen Masse vorzunehmen. Die betreffenden Daten erhalten den Index 3,86. Der Werth von $[\alpha]_{j\ 3,86}$ wird durch die Formel : $[\alpha]_{j\ 3,86} = \frac{3,822\ y}{x}$ ermittelt, in der x die Grammenzahl der Verwandlungsproducte pro 100 ccm, y die auf dem 100 mm Rohr beobachtete und gleichfalls für Malzextract corrigirte Ablesung, 3,822 eine Constante für das Polarimeter ist, bei dem 100 Skalentheile = 38,22° waren. Das Kupferoxydreductionsvermögen (χ) auf Dextrose bezogen wurde wieder mit dem Theiler 3,86 durch die Formel : $\chi_{3,86} = \frac{100\ y}{2,205}$ berechnet, in der x den obigen Werth, y Grammgewicht des von 100 ccm reducirten Kupferoxyds (mit Malzextractcorrectur) und 2.205 g das von 1 g Dextrose reducirte Quantum Kupferoxyd bedeutet. *Malzextract* zeigt bei 40 bis 45° digerirt den *Bacillus subtilis*, selten Saccharomyces. Kohlensäure und Wasserstoff entweichen in gleichen Verhältnissen und es entsteht *Buttersäure*, fast keine Milchsäure. Kalte Malzextracte zeigen eine von dieser Erscheinung unabhängige Aenderung, die sich in Erhöhung des spec. Gewichts des Reductionsvermögens, Abnahme des Drehungsvermögens äußert und von den Säuren des Extracts nicht beeinflußt wird. Sie wird durch Wasseraufnahme seitens gelöster Kohlehydrate bewirkt, unter welchen der von Kühnemann (2) im Malz entdeckte Rohrzucker sich befindet, aber nicht die einzige Rolle spielt. Vollständig klar gestellt ist die Unbeständigkeit des Malzextracts nicht. Letzterer äußert die höchste Wirkung

(1) Mit Thierkohle wurde niemals entfärbt, die leichte Farbe der Lösung durch eine geringe Drehung des überzähligen Nicols an dem gebrauchten Soleil-Ventzke-Scheibler'schen Apparat compensirt. Siehe darüber und andere interessante Details S. 177 u. 178 der Abhandlung. — (2) JB. f. 1875, 801.

bei 55°, bei 66° ist sie fast Null. *Stärkecellulose* kann durch Einwirkung von Normalstärkeextract auf das zehnfache seines Volumens 5 bis 6 procent. Stärkekleister bei gewöhnlicher Temperatur isolirt werden, wobei die Granulose verflüssigt und weiter verändert wird. Sie ist in Wasser nicht löslich, beim Kochen geht sie aber in lösliche Stärke über, unter Abscheidung einer zweiten Substanz, die aber in Kalilauge leicht löslich ist und dann bei höherer Temperatur gleichfalls wenn auch langsam in lösliche Stärke übergeht. Der gelösten Cellulose kommt ein wenn auch geringes Drehungsvermögen zu, sie wird von je verdünnterem Stärkekleister im Moment der Bildung um so mehr in Lösung behalten; einmal abgeschieden wird sie von ihm aber nicht mehr aufgenommen. *Stärkekleister* ist oft sehr verschieden klebrig, geringe Schwankungen in der Behandlung der Stärke und zwar beim Reinigen und Trocknen sind schon von grofsem Einflufs. Das Waschen mit verdünnten Alkalien und Säuren vermindert sehr wesentlich die Klebrigkeit, die Brown und Heron derart verglichen, dafs sie das Gewicht bestimmten, mit dem ein und dieselbe Glasplatte auf die Oberfläche des Kleisters gelegt bis zum Einsinken beschwert werden mufs. Das spec. Gewicht der Stärke in Kleisterform (Granulose plus Cellulose) wurde zu 1,66 ermittelt. Aus dieser Zahl berechnet sich der Theiler der für Stärkekleister erforderlich ist, um spec. Gewicht in Gramme trockener Substanz per 100 ccm zu verwandeln (1). Aus dem Umstande, dafs Stärkekleister mit Alkohol gefällt trocken ein spec. Gewicht von 1,513 besitzt, in Lösung der verkleisterten Stärke aber ein solches von 1,66 zukommt, ziehen Sie die Wahrscheinlichkeit, dafs die lösliche Stärke eine wirkliche Lösung sei, die nur in Folge des grofsen Lösungsmoleküls beim Durchgange durch poröse Körper um so mehr an gelöster Substanz verliert, je ungünstiger das Verhältnifs der Durchmesser der Poren und des gelösten Stärkemoleküls ist. Die *optische* Thätigkeit des *Stärkekleisters* in ungekochtem Zustand ist :

(1) $x = 10\left(1 - \frac{1}{y}\right)$; x der Theiler, y spec. Gewicht des Körpers in Lösung bei 15,5. Im obigen Falle ist $x = 3{,}976$.

für (1,054 g in 100 ccm)		für (1,00 g in 100 ccm)
$[\alpha]_j$ 3,86	= 202,1°	201,1°
$[\alpha]_j$ absolut	= 208,8°	207,3°.

Nach halbstündigem Kochen betrugen die Ablenkungen 213,3° resp. 219,5° und rührt die Zunahme von der Verwandlung der Stärkecellulose in lösliche Stärke her. Wird Stärkekleister mit Kalilauge versetzt, so vermindert sich das Drehungsvermögen in Folge Bildung einer *Kalistärkeverbindung*, Essigsäure oder Kohlensäure regenerirt die Stärke und mit ihr die ursprüngliche Drehung. Der reinen Kaliverbindung dürfte der Werth $[\alpha]_j$ = 165 bis 168 zukommen. *Maltose.* Dieselbe hat in Lösung eine etwas gröfsere Dichte als eine solche gleicher Concentration von Rohrzucker. 5,0655 g Maltose in 100 ccm bei 15,5°, spec. Gewicht 1019,915. Das spec. Drehungsvermögen wurde im Mittel $[\alpha]_{j\,3,86}$ = 154,0° $[\alpha]_j$ absolut = 153,1° ermittelt, das Kupferoxydreductionsvermögen $\chi_{3,86}$ = 61,8, χ absolut = 61,9, letzteres also etwas niederer als bisher angenommen wurde. Bei der Einwirkung von verdünnter Schwefelsäure wird sie (bei Temperaturen zwischen 70 und 90°) anfangs rascher, später langsamer, doch endlich und zwar unter Erhöhung des spec. Gewichts vollständig in *Dextrose* übergeführt. Diastase ist auch nach 20stündiger Digestion ohne Einwirkung. Nicht in Gallerte verwandelte *Stärke* wird durch Malzextract nicht verändert (1), so lange die Hülle des Korns unversehrt ist, wohl aber schon in der Kälte, wenn durch Reiben mit Quarzsand u. s. w. die Körner zermalmt sind. Die Reaction scheint in derselben Weise vorzugehen wie beim Stärkekleister, in der Regel und zwar um so mehr je kürzer die Einwirkung, wird die Drehung zu gering gefunden, was von gelöster Stärkecellulose beeinflufst sein dürfte. Stärkekleister und vorher nicht erhitzter Malzextract in der Kälte zusammengebracht, wird in 1 bis 3 Minuten vollkommen flüssig und fast durchsichtig, Jod bläut nicht mehr. Die Rothfärbung des Erythrodextrins verschwindet aber erst nach 5 bis 6 Minuten. Die

(1) Daran anknüpfend folgt eine Betrachtung des Keimungsprocesses im Weizen-, Hafer- und Gerstenkorn.

optische Thätigkeit erreicht aber erst nach etwa 3 Stunden das Maximum. Das Mittel vieler Versuche ergab als Endzahlen $[\alpha]_{j\,3,86} = 162,1^0$ und $\chi_{3,86} = 49,1$, welche Zahlen der Gleichung $10\,C_{12}H_{20}O_{10} + 8\,H_2O = 8\,C_{12}H_{22}O_{11}$ (Maltose) $+ 4\,C_6H_{10}O_5$ (Dextrin) sehr gut entsprechen. Zuvor erhitzter und wieder abgekühlter Malzextract wirkt was die Verflüssigung betrifft so rasch wie nicht erhitzter, der Zerfall der löslichen Stärke und des Erythrodextrins dauert aber viel länger. Anfänglich sind die Lösungen durchsichtiger als solche mit nicht erhitztem Extract, später trüben sie sich mehr. Es wird nämlich bei der grofsen Langsamkeit, mit der die Stärke und die höheren Dextrine zerfallen, mehr Cellulose in Lösung gebracht, als im zweiten Falle, wo jene fast unmittelbar verwandelt werden. Um bei der Einwirkung von Malzaufgufs in der Wärme Proben entnehmen zu können, die sich weiter nicht mehr ändern, ist es viel sicherer als das Auskochen, Salicylsäure zuzusetzen und zwar wie Versuche lehrten auf 100 g Kleister 5 g Stärke enthaltend nicht unter 0,05 g. — Bei 40° verläuft die Reaction mit geringfügigen Unterschieden (so ist die Abscheidung von Cellulose nicht bemerkbar) wie in der Kälte, also nach oben citirter Gleichung, nur viel rascher. Bei fortgesetzter Einwirkung nimmt die Maltose auf Kosten des Dextrins nur sehr langsam zu. Ganz ähnlich bei 50°, bei lang fortgesetzter Einwirkung geht das ganze Dextrin in Maltose über, ohne dafs Dextrose gebildet wird. Für alle Temperaturgrade über 50° stellen Sie die Regel auf : „Wenn zwei gleiche Quantitäten Stärke bei verschiedenen Temperaturen der Einwirkung gleicher Quantitäten Malzextract ausgesetzt werden, welche zuvor einige Minuten mindestens eben so hoch oder höher, als die höhere der in Anwendung kommenden Versuchstemperaturen erhitzt worden sind, sind die zwei Umwandlungen vollkommen gleich." Bei 60° geht die Reaction wie früher vor sich, auch hier sind die Endzahlen der optischen Thätigkeit 162,6 und des Reductionsvermögens 49,3 oder doch nur wenig abweichend. Rasch auf 66° erwärmter Extract sogleich zu Stärke von 60° gebracht wirkt wie oben beschrieben, anders wenn mindestens 20 Minuten auf 66° erhitzt wurde. Es wird

dann allerdings das Verflüssigen eben so rasch wenn nicht geschwinder vor sich gehen wie bei niederen Temperaturen, später wird die Reaction langsamer und anders geartet. Es tritt nämlich hier das Verschwinden der Jodreaction schon ein, wenn $\alpha = 188$ bis 189, wogegen bei 60° Erythrodextrin noch bei 165 bis 166° wahrnehmbar ist. Bei etwas höheren Temperaturen, insbesondere bei 75 bis 76°, geht die Abnahme der optischen Thätigkeit etwa 10 bis 12 Minuten rasch, dann äufserst langsam vor sich, der Drehungswinkel bleibt bei etwa 195 stehen. Bei all diesen Versuchen liefert Jod im Moment der Verflüssigung eine dunkelindigblaue Reaction, welche durch violett in röthlichbraun übergeht. Dafs die Farbenveränderung durch die Bildung von Erythrodextrin herbeigeführt wird, kann an Gemischen von löslicher Stärke und Erythrodextrin leicht nachgewiesen werden; wenn nur Achroodextrin da ist, verschwindet die röthliche Färbung. Lösliche Stärke kann neben überschüssigem Erythrodextrin und dieses neben viel Achroodextrin an der Färbung erkannt werden, die ein sehr geringes Jodquantum hervorbringt. Wird zuvor auf 66° erwärmter Malzextract mit Baryumhydroxyd neutralisirt und filtrirt, so ist seine Wirkung etwas abgeschwächt, wenn auch von der des nicht neutralisirten unter gleichen Umständen wenig verschieden. Wurde gleicher Art erhitzt und mit Natriumcarbonat neutralisirt, so ist die Wirkung geradso wie die des unveränderten Extracts bei 75 bis 76° und wenn mit Aetznatron ganz schwach alkalisch gemacht wird, ist der schliefsliche Drehungswinkel nicht unter 202°, d. i. der Punkt, welcher dem Maximum der Erythrodextrinjodreaction für auf 66 bis 76° erhitzten Extract entspricht. — Die bei höheren Temperaturen gebildeten Dextrine (resp. die sie enthaltenden Versuchslösungen) gehen bei niederen mit Malzextract behandelt mitunter augenblicklich in niedere Dextrine und Maltose über; die höheren Dextrine sind bestimmt verschieden von den niederen und zwar Polymere der letzteren. Die Stärke hat keine niedere Formel als $10(C_{12}H_{20}O_{10})$, aus dieser Gruppe wird in nach einander folgenden Processen je ein Molekül Maltose gebildet, für welche

Reactionen, vorausgesetzt, das niederste Dextrin habe 12 C, sich folgende Uebersicht bietet :

Verwandlungen :	$[\alpha]_{j\,3,86}$	$\chi_{3,86}$	Resultirende Dextrine :	
Lösliche Stärke	216,0°	0	—	—
1	209 0°	6,4	Erythrodextrin	α
2	202,2°	12,7	„	β
3	195,4°	18,9	Achroodextrin	α
4	188,7°	25,2	„	β
5	182,1°	31,3	„	γ
6	175,6°	37,3	„	δ
7	169,0°	43,3	„	ε
8	162,6°	49,3	„	ζ
9	153,3°	55,1	„	η
Maltose	150,0°	61,0	—	—

Vorstehend beschriebene Versuche haben die Existenz von 2, 3, 4 und 8 festgestellt, für 5 und 6 Anzeichen ergeben. Das beständigste Dextrin ist das Nr. 8, das allerdings durch kalten Malzextract, aber in stetig fortschreitender Winkeländerung über 9 hinaus bis zur vollständigen Verwandlung in Maltose sich verändert. *Dextrose* unter den Verwandlungsproducten der Stärke durch Diastase aufzufinden, gelang in keiner Weise. — Die *Wirkungsfähigkeit* des Malzauszugs basirt auf den in ihm gelösten gerinnungsfähigen Albuminoïden, letztere werden nicht nur durch Coagulation unwirksam, der Extract wird es auch, wenn er mehreremal durch eine dünne Batteriezelle filtrirt wird, wobei das grofse „Lösungsmolekül" der Albuminoïde das Passiren durch die feinen Poren unmöglich macht. Die Gerste enthält mehr lösliche Albuminoïde als das Malz, doch mit viel schwächerer Wirkung. Möglich ist, dafs diese Körper während der Keimung eine eigenthümliche Molekularspannung und damit eine gewisse Labilität erlangen, die sie befähigt, energisch auf Stärke einzuwirken. Damit steht wohl im Zusammenhange, dafs Gerstenauszug durch Erhitzen auf 20° bedeutend an potentieller Energie gewinnt. *Hydrolyse* nennen Sie nach Armstrong die Hydratbildung unter gleichzeitiger oder darauffolgender Spaltung des Moleküls. Die beschriebenen Vorgänge sind hydrolytischer Art,

dagegen die Umwandlung des Aethylenoxyds in Glycol eine einfache Hydratbildung.

C. O'Sullivan (1) hat die verschiedenen von Musculus und Gruber (2) entdeckten Dextrine einer Untersuchung unterzogen. Dieselben wurden nach den verschiedenen von Ihm früher (3) mitgetheilten Verfahren gewonnen. Die Untersuchung lehre, dafs das Drehungsvermögen der so unter verschiedenen Verhältnissen gewonnenen Körper zwar nicht ganz gleich, aber doch immer so nahe den Zahlen gefunden wurde, die einerseits bei der löslichen Stärke, $\alpha_j = + 219{,}5$ bis 220^{0}, anderseits dem Erythrodextrin von Musculus und Gruber (α-Dextrin von Sullivan), 218,8 bis $219{,}5^{0}$ beobachtet wurden, dafs deren optische Identität wohl behauptet werden mufs. Dazu kommt noch, dafs auch das Reductionsvermögen (Fehling'sche Lösung) sich anders zeigte, als die beiden genannten Autoren fanden. Sowohl lösliche Stärke wie die verschiedenen Dextrine zeigten allerdings Reductionsvermögen, doch war diefs stets so gering, dafs dasselbe einer Verunreinigung zugeschrieben werden konnte. Er hebt hervor, dafs alle seine vier Dextrine mit Hefe erst dann vergähren, wenn Diastase zugesetzt ist, desgleichen Maltose. Im käuflichen Dextrin nimmt O'Sullivan Substanzen an, die Er neutrale Kohlenhydrate (4) nennt, die optisch inactiv sind, auch durch ein Gemisch von Hefe und Diastase nicht vergähren und nach Ihm unter Bindung von mehr Wasser entstanden sind, als es bei der Glucose der Fall ist. (?) Diese Körper gemischt mit Dextrose, Maltose und einem oder dem anderen Dextrin, sollen das χ-*Achroodextrin* von Musculus und Gruber sein. Das Drehungsvermögen reiner Maltose wurde mit $\alpha_j = + 154$ bis 155^{0}, das Reductionsvermögen gleich 62 bis 63^{0} gefunden. Eine zweite Abhandlung (5) von C. O'Sullivan enthält das im Vorstehenden mitgetheilte. Aufserdem hat Er die bei verschiedenen Temperaturgraden aus Stärke durch Malzextract ent-

(1) Bull. soc. chim. [2] 32, 498. — (2) JB. f. 1878, 924. — (3) JB. f. 1876, 888. — (4) Carbo-hydrates neutres. — (5) Chem. Soc. J. 35, 770.

stehenden Dextrine auf ihr Verhalten gegen Diastase geprüft und im Allgemeinen gefunden, dafs die Mengen an gebildeter Maltose nicht mit jenen übereinstimmen, die man aus den von Ihm für Stärke für die entsprechenden Temperaturen aufgestellten berechnen kann. Er hält es darum für wahrscheinlich, dafs bei der Einwirkung von Diastase auf Stärke nicht ein Zerfall eines sehr complicirten Stärkemoleküls eintritt. Die Stärke und das Dextrin besitzen nach Ihm das Molekulargewicht $C_{12}H_{20}O_{10}$, sind aber in Lösung zu Molekülaggregaten vereinigt, die unter Einflufs der Diastase gespalten, zum Theil verwandelt werden, während andere Moleküle sich wieder zu solchen Aggregaten und zwar in Mengen anordnen, die verschieden sein können, so dafs also auch verschiedene *Dextrine* sich bilden.

Musculus und von Méring (1) fanden, dafs die durch Einwirkung von *Diastase* auf *Stärke* entstehenden Producte mit jenen identisch sind, welche *Speichel* und *Pankreassaft* liefern, sowie auch mit denen, die durch die zwei erstgenannten Fermente aus *Glycogen* erzeugt werden. Sie operirten derart, dafs nachdem die Reaction bei 40° verlaufen war, zum Syrup gedampft, dieser dann mit Alkohol versetzt, die Filtrate dann nach einander mit Aether niedergeschlagen wurden. Die verschiedenen Niederschläge wurden optisch und mit Fehling'scher Lösung geprüft. Die von Ihnen erzielten Resultate fassen Sie folgendermafsen zusammen : Die Einwirkungsproducte von Diastase, Speicheldrüsen- und Pankreassaft auf Stärke sind Maltose, reducirend wirkendes Dextrin und etwas Glucose. Glycogen verhält sich gegen Diastase und Speichelsaft ganz gleich. Die aus ihm entstehenden Dextrine sind weniger hygroskopisch und wirken schwächer reducirend wie die aus Amylum. Es existirt nur ein Glycogen, mag die Fütterung des betreffenden Thieres mit Albuminaten oder Kohlenhydraten erfolgen. Die Existenz des nicht reducirend wirkenden Dextrins verschiedener Forscher bestreiten Sie, die zu wiederholtenmalen beschriebenen Körper waren wahrscheinlich Zersetzungsproducte. Das *Ptyalin* von

(1) Bull. soc. chim. [2] 31, 105.

O. Nasse (1) existirt nicht und ist wesentlich ein Gemenge von Maltose mit Dextrin.

J. Seegen (2) bemerkt mit Bezug auf vorstehende Abhandlung, daſs Er allerdings einmal hypothetisch die Möglichkeit von der Existenz zweier *Glycogene* aufgeworfen, aber bald darauf (3) auf Grund von Versuchen diese Hypothese selbst für unrichtig erklärt habe.

E. Dieck und B. Tollens (4) haben die Kohlenhydrate der *Topinamburknollen* (Helianthus tuberosus L.) untersucht. Der durch Pressen zerriebener Knollen resultirende Saft wurde mit Bleiessig gefällt (auf 880 g etwa 120 g), das Filtrat entbleit und nach Zusatz von Magnesia oder Ammoniak eingedampft; auf Zusatz von absolutem Alkohol entsteht eine syrupöse Fällung, die mit Alkohol geschüttelt, dann innig verrieben fest und pulverig wird. Durch wiederholtes Lösen in Wasser und Fällen mit Alkohol, endlich Waschen mit Aether geht sie in eine weiſsgelbe leichte Masse über, die an der Luft rasch Feuchtigkeit anzieht und die Zusammensetzung $C_6H_{10}O_5$ besitzt. Sie nennen den Körper, der zweifellos identisch mit der *Synanthrose* von Popp (5) ist, übereinstimmend mit Ville und Joulie (6) *Lävulin,* um seine Verwandtschaft mit dem Dextrin anzudeuten. Das Lävulin reducirt alkalische Kupfertartratlösung nicht, wohl aber nach vorhergehendem Kochen mit Säuren; es ist optisch inactiv, mit Säuren gekocht liefert es einen linksdrehenden Körper. Dieser ist höchst wahrscheinlich *Lävulose,* wenn gleich das optische Verhalten und Reductionsvermögen nicht mit dem reiner Lävulose übereinstimmte. Lävulin liefert *Lävulinsäure.* Es vergährt mit Hefe, wenn auch langsamer und unvollständiger als Dextrose, wahrscheinlich muſs es vor der Gährung, ähnlich wie Rohrzucker, erst in gährungsfähigen Zucker umgewandelt werden. Auſser Lävulin wurde in den Knollen noch etwas

(1) Pflüger's Arch. **14**, 476; siehe auch JB. f. 1877, 1024. — (2) Zeitschr. physiol. Chem. **2**, 212. — (3) Centralbl. für die med. Wissenschaften 1876, Nr. 48. — (4) Ann. Chem. **198**, 228. — (5) G. Dragendorff, Materialien zu einer Monographie des Inulins. Petersburg 1870. — (6) JB. f. 1867, 764.

Inulin und ein syrupöser rechtsdrehender Zucker aufgefunden. Aus 100 g Saft :

	Inulin	Lävulin	Zucker
weifser Saft	0,69 g	12,64 g	3,46 g
rother Saft	1,40 „	7,53 „	6,28 „
	Nach Verschwinden des Inulins :		
	—	8,60 g	2,13 g
	—	8,88 „	2,09 „

Inulin, Lävulin und Lävulose stehen in demselben Zusammenhange wie Amylodextrin, Dextrin und Dextrose. Der Saft der Topinamburknollen liefert insbesondere nach vorherigem Kochen mit Säuren reichlich Spiritus, dessen anfänglicher Geruch mit der Zeit von selbst verschwindet. Als Nebenproducte der Saftgährung wurde *Mannit* und *Glycerin*, einmal wenn auch nicht ganz sicher Bernsteinsäure nachgewiesen.

O. Schmiedeberg (1) erkannte in einem in der Zwiebel der *Urginea Scilla* Steinh. vorkommenden Körper, der gewöhnlich als Gummi angesehen wurde, ein neues Kohlenhydrat, das Er *Sinistrin* (2) nennt, da es in Lösung linksdrehend wirkt. Die Darstellung desselben erfolgt in der Weise, dafs die getrocknete rothe oder weifse Meerzwiebel mit Wasser zu einem dünnen Brei angerührt und dieser mit Bleiessig versetzt wird, so lange noch eine Fällung entsteht. Das klare Filtrat wird entbleit, mit reichlichen Mengen von Kalkhydrat versetzt und umgerührt. Die erfolgte Ausscheidung wird mit Wasser gut gewaschen, dann in demselben vertheilt und mit Kohlensäure zersetzt. Das Filtrat wird mit Oxalsäure von den letzten Resten Kalk befreit, mit Thierkohle entfärbt und bei 40 bis 50° eingeengt, endlich mit verdünnterem, dann mit absolutem Alkohol gefällt. Das Sinistrin entsteht so als teigartige Masse, die 24 bis 36 Stunden mit Alkohol in Berührung zumal beim Kneten hart und spröde wird. Zur vollständigen Reinigung

(1) Zeitschr. physiol. Chem. 3, 112. — (2) Sollte dem Verfasser entgangen sein, dafs im JB. f. 1875, 832 Kühnemann unter dem Namen Sinistrin eine linksdrehende Substanz der ungekeimten Gerste beschreibt?

wird es wiederholt in wenig Wasser gelöst und fractionirt mit Alkohol ausgefällt, wobei die mittleren Partien endlich so gut wie aschen- und zuckerfrei werden. Reines Sinistrin unter Alkohol erhärtet und über Schwefelsäure getrocknet, besteht aus bröcklichen Massen oder ist ein blendend weifses Pulver, welches beim Liegen an der Luft feucht und durchsichtig gummiartig wird. In Wasser löst es sich spielend, 30 procentige Lösungen sind noch nicht syrupartig. Bei Gegenwart von Alkali löst es Kupferoxyd, reducirt es aber in der Kälte nicht, beim Kochen sowie auch bei längerem Stehen scheidet sich etwas Kupferoxyd ab. Jod zeigt keinerlei Färbung, löst sich aber in Sinistrinlösung leichter als in Wasser. Bleiessig fällt es für sich nicht, wohl aber nach Zusatz von Ammoniak. Seine Kalkverbindung ist amorph und in Wasser wenig löslich. Das unter Alkohol hart gewordene Sinistrin hält hartnäckig Alkohol zurück, der selbst bei 110 bis 115° nur unvollständig und unter Zersetzung entweicht; wahrscheinlich liegt hier ein Alkoholat der Formel $(C_6H_{10}O_5)_2 + C_2H_6O$ vor. Die frisch gefällte Verbindung wird daher zwekmäfsig bei 30 bis 40° eingetrocknet, dann bei 80 bis 90°, schliefslich erst bei 105 bis 110° getrocknet und hat danach die Zusammensetzung $C_6H_{10}O_5$. Sinistrin ist linksdrehend, Concentration und Temperatur der Lösung beeinflussen die Drehung nicht. $[\alpha]_D = -41,35°$, in verdünnterer Lösung $-41,11°$. Speichel und Malzferment invertiren es nicht, leicht dagegen verdünnte Schwefelsäure, wobei es vollständig in Glucose übergeht. Es entstehen dabei aber zwei Zucker, welche Kupferoxyd zwar in demselben Mafse reduciren, optisch aber verschieden sind. Durch eine Reihe von Bestimmungen, auf die verwiesen werden mufs, wird es sehr wahrscheinlich, dafs der Sinistrinzucker aus Lävulose und einem wahrscheinlich optisch inactiven Zucker im Verhältnifs von 5 : 1 Thl. besteht. Das Sinistrin ist als ein Reservestoff seiner Mutterpflanze anzusehen, der möglicherweise durch Wasserentziehung aus Lävulose entstanden ist.

E. Salkowski (1) wiederholte frühere (2) Versuche über

(1) Zeitschr. physiol. Chem. 3, 79. — (2) Pflüger's Arch. 5, 220.

die Zusammensetzungen von *Traubenzucker* mit *Kupferhydroxyd* und fand hierbei, dafs Seine von Worm-Müller und Hagen (1) bestrittene Angabe, 1 Mol. Traubenzucker, 5 Mol. Kupfersulfat und 10 Mol. Natronlauge lieferten eine Kupferzuckerverbindung als blauen Niederschlag, während das Filtrat frei von Zucker ist, allerdings nicht richtig ist, die beschriebene Thatsache aber eintritt, wenn 11 Mol. Natronlauge in Reaction treten. Die Wirkung dieses Alkaliüberschusses vollkommen aufzuklären gelang jedoch nicht. Salkowski erörtert ausführlich die Gründe, die Ihn bewegen, obigen Niederschlag als eine Verbindung und nicht wie Worm-Müller als ein blofses Gemenge zu betrachten. Seine (2) Anschauung über den Verlauf der Trommer'schen Probe hat durch die Angabe von Worm-Müller, dafs nämlich 1 Mol. Traubenzucker auch bei grofsem Alkaliüberschusse nur 3,5 Mol. Kupferoxyd in Lösung zu halten vermag, Widerspruch erfahren; Er findet aber, dafs in der That nicht 3,5, sondern 5 Mol. gelöst bleiben, wenn die zugefügte Natronlauge genügend concentrirt ist. Aufser der Verbindung von Traubenzucker mit 5 Mol. Kupferoxyd sind bei genügendem Ueberschufs von Natronlauge noch solche mit 4, 3, ja weniger darstellbar, wie aus der Bestimmung des nicht in Lösung gebliebenen Zuckers hervorgeht. Die Abscheidung des Zuckers vermittelst Kupfervitriol und Aetznatron empfiehlt Salkowski, um in sehr zuckerarmen Harnen leicht den Zuckernachweis führen zu können. Es wird der den gesammten Zucker enthaltende Niederschlag in Salzsäure gelöst, mit Schwefelwasserstoff entkupfert, dann neutralisirt, eingeengt und wie gewöhnlich behandelt. Harne mit 0,1 bis 0,05 Proc. Zucker geben sonach deutliche Reactionen.

M. Hönig und M. Rosenfeld (3) erhielten Natriumverbindungen der *Lävulose* und des *Milchzuckers* in ganz ähnlicher Weise wie früher (4) die des Traubenzuckers. Besonders gute Ausbeute wird erzielt, wenn zur Lösung der betreffenden Zucker-

(1) Pflüger's Arch. 17, 568. — (2) Pflüger's Arch. 5, 220. — (3) Ber. 1879, 45. — (4) JB. f. 1877, 900.

art nicht absoluter, sondern 98- bis 99 volumprocentiger Alkohol genommen und die Fällung bei einer Temperatur zwischen 50 und 60° vorgenommen wird. Bei höheren Temperaturen resultiren klebrige braune Massen. Beim Trauben- und Fruchtzucker kann die abgeschiedene Natriumverbindung durch Pressen vermittelst eines Seihetuches leicht rein erhalten werden. Das *Fruchtzuckernatrium* $C_6H_{11}NaO_6$ stimmt in den wichtigsten Eigenschaften mit der Dextroseverbindung überein. Auf 100° erhitzt spaltet es jedoch nur 1 Mol. Wasser ab. Das *Milchzuckernatrium* $C_{12}H_{21}NaO_{11}$, dem vorigen sonst ganz ähnlich, verliert auf 100° erhitzt 2 Mol. Wasser. In Folge der geringen Löslichkeit des Milchzuckers in absolutem Alkohol ist die Ausbeute ziemlich gering, bei Verwendung wasserhaltigen Alkohols entstehen wiederum syrupöse Massen. Die auf 100° erhitzten Natriumzuckerverbindungen mit Salpetersäure vom spec. Gewicht 1,27 bei 40° behandelt oder mit Brom und Wasser bei 100°, liefern Oxydationsproducte, in denen der um 2 resp. 1 Mol. Wasser ärmere Complex intact zu sein scheint. Einige der entstehenden Säuren liefern gut krystallisirte Ammonsalze.

Die Arbeit von Berthelot (1) über *Alkohol*bildung aus *Zucker* vermittelst des elektrischen Stromes ist schon im vorigen Jahresbericht (2) mitgetheilt worden.

E. J. Mills' und J. Hogarth's (3) Untersuchung über das *optische Drehungsvermögen* des *Milchzuckers* ergab: Die anfängliche Rotation ist: + 92,63°, die permanent bleibende 59,17°: Der Wechsel ist mathematisch ausdrückbar, und zwar gelten für die Phasen 92,63 bis 64,8° und 64,8° bis 59,17° zwei verschiedene Gleichungen. Die für anfängliche und permanente Löslichkeit in Wasser (1 : 10,64 und 1 : 3,23 Thl. Wasser) gegebenen Zahlen bedeuten wohl nur, daſs Milchzucker erst nach längerer Behandlung gesättigte Lösungen zu liefern vermag. In einer zweiten Abhandlung (4) untersuchten Sie die bei der Einwirkung von chemisch äquivalenten Mengen von Schwefelsäure und

(1) Ann. chim. phys. [5] 16, 450. — (2) JB. f. 1878, 1014. — (3) Lond. R. Soc. Proc. 29, 273. — (4) Ebend. 29, 270.

Salzsäure bewirkten Drehungsänderungen des Milchzuckers, und zwar mit verschiedenen Mengen der Säure und bei verschieden langem Erhitzen. Sie fanden die zwei Säuren dynamisch nicht äquivalent, ihre Zahlen stimmen mit dem von Ostwald (1) gefundenen Verhältnifs $2 HCl . H_2SO_4 = 1,93$ zwar nicht ganz, doch annähernd überein.

O. Griefshammer (2) liefs auf 100 g in 250 ccm Wasser gelösten *Rohrzucker Brom* unter sehr gelindem Erwärmen einwirken. Letzteres wurde in Quantitäten von 5 ccm zugefügt, bis die frühere Färbung verschwunden war, wobei sich zeigte, dafs 20 ccm Brom schon Schwärzung der Reactionsmasse herbeiführten. Es wurde constatirt, dafs die gebildeten Producte das Brom mit Silbernitrat vollständig umtauschen, sowie dafs pro Molekül Zucker 2 At. Brom rasch verschwinden, ein Ueberschufs erst nach Wochen; es wurde die Einwirkung deshalb in den oben erwähnten Grenzen vorgenommen. Zur Entfernung der Bromwasserstoffsäure wurde anstatt Silberoxyd, wie es Hlasiwetz und Habermann (3) anwendeten, mit Vortheil geschlemmtes Bleioxyd benutzt, das Filtrat hierauf mit Schwefelwasserstoff entbleit. Die stark sauer reagirende Flüssigkeit, welche Carbonate mit Leichtigkeit zersetzt, wird mit frisch gefälltem Zinkcarbonat, zuletzt in der Wärme digerirt, dann mit Alkohol versetzt, der ein Zinksalz niederschlägt, das mit Alkohol ausgewaschen, dann in Wasser vertheilt mit Schwefelwasserstoff zersetzt eine Säure liefert, die nach dem Eindampfen als unkrystallisirbarer Syrup gewonnen wurde. Nach längerem Stehen über Chlorcalcium zeigt sie die Zusammensetzung $C_6H_{12}O_7 + 2 H_2O$; 1 Mol. H_2O entweicht bei 100°, das zweite bei 125°. Sie wird *Gluconsäure* genannt, obwohl sie von der gleichnamigen Säure, die Hlasiwetz und Habermann (4) darstellten, in mancher Beziehung differirt. So reducirt sie nicht Fehling'sche Flüssigkeit; Hlasiwetz's Säure verhält sich entgegengesetzt, ist aber vielleicht noch zuckerhaltig. 200 ccm einer einprocen-

(1) JB. f. 1877, 1033. — (2) Arch. Pharm. [3] **15**, 193. — (3) JB. f. 1870, 838. — (4) Ebend.

tigen Säurelösung zeigten im Mitscherlich'schen Apparat eine Ablenkung von 2°. Die Salze dieser Gluconsäure wurden durch Zersetzung von Carbonaten dargestellt. *Baryumsalz* $(C_6H_{11}O_7)_2Ba + 2H_2O$ krystallisirt über Chlorcalcium in langen feinen Nadeln, die bei geringem Erhitzen sich stark aufblähen. 1 Mol. H_2O entweicht bei 100°, das zweite bei 115, bei 120° ist das Salz zersetzt; ebenso beim *Calciumsalz* $(C_6H_{11}O_7)_2Ca + 2H_2O$, das vereinzelte warzenförmige große Krystallhaufen bildet. *Zinksalz* $(C_6H_{11}O_7)_2Zn + 5H_2O$. Bei 100° entweicht 1 Mol. Wasser, die übrigen erst über der Zersetzungstemperatur. *Silbersalz* $C_6H_{11}O_7Ag$ reducirt sich leicht, wird in haltbarem Zustand nur durch Fällung der alkoholischen Natronsalzlösung mit Silbernitrat, Waschen mit Alkohol und Trocknen auf einer porösen Platte gewonnen. *Bleisalze.* a. *Neutrales* $(C_6H_{11}O_7)_2Pb$ entsteht durch Fällen der wie oben beschrieben bereiteten Salzlösung mit Alkohol und Trocknen über Chlorcalcium; b. das *basische* $C_6H_8Pb_2O_7$ wird durch Versetzen einer Säurelösung mit basischem Bleiacetat erhalten. *Kaliumsalz* bildet weiße Nadeln, die durch Verdunsten der mit Aetzkali gesättigten Säurelösung entstehen, von der Formel $C_6H_{11}KO_7 + 3H_2O$. Saure Salze des Natriums und Kaliums konnten nicht erhalten werden, entsprechende Lösungen schrumpften zu Syrupen ein, aus denen Alkohol nichts abschied. Das *Ammoniumsalz* $C_6H_{10}(NH_4)_2O_7 + 6H_2O$ ist basisch. Die Gluconsäure kann einfacher erhalten werden, wenn anstatt mit Bleioxyd direct mit Zinkcarbonat behandelt, filtrirt, auf etwa die Hälfte eingedampft und dann das Zinksalz mit Alkohol gefällt wird. Durch dieselbe Methode wurde auch die gebildete Säure entfernt, um die übrigen Reactionsproducte nachzuweisen. Nach Entfernung des noch gelösten Zinks durch Schwefelwasserstoff hinterblieb ein Syrup, der süfs schmeckte, Fehling'sche Lösung reducirte und durch Hefe in Gährung überging. Durch Behandlung mit einem Gemisch von 2 Thl. absolutem Alkohol und 1 Thl. Aether wurde er in einen linksdrehenden Zucker, wahrscheinlich *Lävulose*, der in Lösung ging und in einen gummiartigen unlöslichen Körper getrennt, der in Wasser löslich war, erwärmte alkalische Kupfervitriollösung

erst nach einiger Zeit reducirte und mit Schwefelsäure gekocht in Linkszucker überging; auch das Gummi selbst ist linksdrehend. — Durch Titrationsversuche wurde gefunden, dafs 10 g Zucker mit 2 At. Br behandelt 3,23 g Gluconsäure und 3,40 g Zucker (1) liefern und dafs fast genau dieselben Mengen bei der Einwirkung von 4 Atomen Brom entstehen.

Dragendorff (2) beobachtete bei der Darstellung von *Milchsäure* aus Rohrzucker nach der gewöhnlichen Methode die Bildung einer ungewöhnlich reichlichen Menge von *Mannit.* Aus 3 kg Rohrzucker konnten so 150 g reiner Substanz gewonnen werden, die ihrer Zusammensetzung nach, ihrem Schmelzpunkt, der Löslichkeit in Wasser und Alkohol, endlich, mit Borax gleichzeitig in wässeriger Lösung, dem Drehungsvermögen, sich in nichts vom natürlichen Mannit aus Manna unterschied. Der Grund dieser reichlichen Mannitbildung konnte nicht ermittelt werden, bei Wiederholung der Versuche unter genau denselben Bedingungen entstand weit weniger an Mannit.

P. Horsin-Déon (3) fand in einem *Palmzucker* aus Calcutta, der in schleimiger Gährung begriffen war :

Rohrzucker	87,97	
Reducirender Zucker	1,71	1,53 Glucose; 0,18 Lävulose
Gummi	4,88	
Wasser und flüchtige Körper (Alkohol)	1,88	
Asche	0,50	
Mannit, Fett und Verlust	3,06	
	100.	

Das *Gummi* zeigte nach wiederholter Fällung aus wässeriger Lösung mit Alkohol $[\alpha]_D = + 193,32$, mit Säuren gekocht lieferte es Dextrose.

P. Horsin-Déon (4) untersuchte den sog. neutralen

(1) Die gefundene Zuckermenge ist darum unsicher, weil nach Griefshammer's Angaben das Gummi auf Fehling'sche Lösung doch auch einwirkt. — (2) Arch. Pharm. [3] **15**, 47. — (3) Bull. soc. chim. [2] **32**, 125. — (4) Bull. soc. chim. [2] **32**, 121.

Invertzucker und wies nach, daſs dieser optisch inactive Zucker schon im Dialysator linksdrehend wurde. Er fand ferner, daſs das durch Inversion des Rohrzuckers in alkoholischer Lösung erhaltene Product um so schwächer drehend sei, je stärker der Alkohol war; in absolut alkoholischer Lösung, die Salzsäure und nur so viel Wasser enthält, daſs die Wasseraufnahme möglich ist, enthaltener Invertzucker ist vollständig inactiv, desgleichen der Rückstand, der bei raschem Verdunsten der Lösung in trockener Luft hinterbleibt; während bei langsamer und in feuchter Luft Glucose auskrystallisirt und die Mutterlauge hauptsächlich Lävulose enthält, die wiederum vereinigt optische Activität besitzen. Andererseits liefert normaler (activer) Invertzucker in starkem Alkohol gelöst mit Aether einen Niederschlag, der inactiv ist, aber wieder nach Obigem Activität erhalten kann. Da nun die wasserfreie Glucose ein der Lävulose genau entgegengesetztes Drehungsvermögen besitzt, wird im Moment der Bildung von Invertzucker dieser optisch inactiv sein müssen und erst wieder activ werden, wenn die Glucose unter Hydratbildung ihr Drehungsvermögen vermindert hat. Gewisse Umstände, besonders Mangel an Wasser, können die Bildung des Glucosehydrats sehr verlangsamen, wodurch das Auftreten dieses inactiven Zuckers erklärt wird. Daſs bei der Inversion des Zuckers wirklich zunächst inactives Zuckergemenge entsteht, das erst nach längerer Zeit activ wird, konnte nachgewiesen werden, als die Inversion durch bloſses Kochen mit Wasser vorgenommen, zeitweilig das Drehungsvermögen beobachtet und gleichzeitig die Menge des Invertzuckers bestimmt wurde.

E. Peligot (1) benennt *Saccharin* ein neues Kohlenhydrat der Formel $C_{12}H_{22}O_{11}$, welches durch Einwirkung von Aetzkalk auf *Glucose* entsteht und von Ihm zuerst in einem Syrup, herrührend von der Darstellung der *Glucinsäure*, angetroffen wurde. Es wird dargestellt, wenn eine Lösung von Aetzkalk in Glucose gekocht, filtrirt, hierauf der Kalk mit Oxalsäure genau ausgefällt und das Filtrat sodann eingedampft wird. Nach ziemlich

(1) Compt. rend. **89**, 918.

unbestimmter Zeit fängt der Syrup an Krystalle anzusetzen, die dann nach dem Filtriren, Pressen und Umkrystallisiren aus Wasser unter Zusatz von etwas Thierkohle bei freiwilliger Verdunstung in sehr schön ausgebildeten Individuen wiederkehren. Eine zweite Darstellungsmethode ist, das Gemenge von Gluconkalk und Saccharin zuerst mit Bleiessig auszufällen; das Filtrat liefert dann mit ammoniakalischer Bleilösung einen zweiten Niederschlag, der nach dem Zersetzen mit Schwefelwasserstoff oder Schwefelsäure krystallisirtes Saccharin giebt. Letzteres diffundirt auch leicht durch Membranen, eine Eigenthümlichkeit, die gleichfalls zur Reindarstellung benutzt werden kann. Saccharin ist in Wasser von 15° im Verhältnifs 13 : 100 löslich, weit leichter in heifsem. Es vergährt nicht mit Hefe, hat keinen süfsen, sondern einen schwach salzigbitteren Geschmack, ist überaus beständig und unzersetzt flüchtig; es wird von Salpetersäure (26° B.) sowie heifser concentrirter Schwefelsäure nicht angegriffen und reducirt Fehling'sche Lösung erst bei anhaltendem Kochen. Das optische Verhalten des Saccharins wurde bisher nicht untersucht, die krystallographische Untersuchung desselben aber von Descloiseaux (1) vorgenommen. Anknüpfend an letztere Mittheilung macht Berthelot (2) darauf aufmerksam, dafs einige der krystallographischen Constanten des *Saccharins* mit denen der *Trehalose* nahezu zusammenfallen, was für nahe Verwandtschaft der zwei Körper spricht, die nach Peligot's Mittheilungen keinesfalls identisch sein können. Er hebt hervor, dafs während *Saccharose* und *Melitose* durch verdünnte Säuren leicht invertirt werden, diefs bei der Trehalose, Melezitose und beim Milchzucker nicht der Fall ist, und deshalb die von Demole mitgetheilte Synthese der letztgenannten Zuckerart auch nicht ganz sichergestellt ist, zumal Demole's Mittheilung keine Angaben darüber enthält, ob sein durch Inversion erhaltenes Gemenge von Glucose und Lactose nicht doch noch unveränderten Milchzucker enthielt. (Siehe die folgende Mittheilung.)

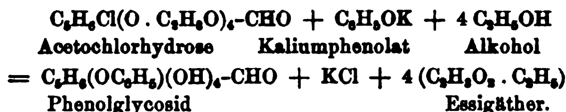
(1) Compt. rend. [illegible] (2) [illegible], 965.

E. Demole (1) spricht sich für Verschiedenheit der *Octacetylsaccharose* und der *Octacetyldiglucose* (wie Er den von Schützenberger (2) aus Glucose und Essigsäureanhydrid erhaltenen Körper nennt) aus. Der Schmelzpunkt beider Verbindungen liegt zwar zwischen 39 und 40° und auch ihr spec. Gewicht 1,27 bei 16° ist dasselbe, die Löslichkeit in Alkohol sowie das Drehungsvermögen sind aber verschieden und zwar 1 Thl. Alkohol (spec. Gewicht 0,95) löst bei 10° 0,00878 resp. 0,00946, bei 8° 0,00623 resp. 0,00870. Das Drehungsvermögen bei 16 bis 17° ist $[\alpha]_D = + 38,36°$ resp. $= + 54,62°$. Versuche, durch Vereinigung von *Dextrose* mit *Lävulose Saccharose* darzustellen, schlugen fehl, besser gelangen die Versuche beim Milchzucker. Das Invertirungsproduct des Milchzuckers von Säure befreit, abgedampft, sorgfältig getrocknet und mit der dreifachen Menge Essigsäureanhydrid bis zur vollständigen Lösung erhitzt, lieferte in Wasser gegossen ein Acetylderivat, das sich in nichts von dem Octacetylmilchzucker von Schützenberger unterschied. Es besafs die Zusammensetzung $C_{28}H_{38}O_{19}$, den Schmelzpunkt von 52° und ein Drehungsvermögen von $[\alpha]_D = 30,82°$, während der Schützenberger'sche Körper ein solches von $[\alpha]_D + 31°$ besitzt. Beide Aether verlieren der Luft ausgesetzt nach und nach Essigsäure. Ebenso wie der natürliche mit Alkalien behandelt *Milchzucker* regenerirt, verhält sich der synthetische in gleicher Richtung, wenn er in Alkohol gelöst, bei 90° in Barytwasser gegossen und dann durch 5 Minuten gekocht wird. Es entweicht Essigäther, aus der Flüssigkeit läfst sich leicht Milchzucker gewinnen, wenn die Zersetzung des Acetylderivats vollständig ist, schwieriger, wenn noch etwas Mono- oder Diacetyllactose anwesend ist. Der so durch partielle Synthese erhaltene Milchzucker besitzt alle Eigenschaften des natürlichen Milchzuckers, so insbesondere das Drehungsvermögen. Die Einwirkung des Essigsäureanhydrids auf das im invertirten Milchzucker vorliegende Glucosegemisch (3) kann in

(1) Bull. soc. chim. [2] 32, 489; Ber. 1879, 1935; Arch. phys. nat. [3] 2, 408. — (2) JB. f. 1869, 750. — (3) Siehe Fudakowski, JB. f. 1878, 921.

der Art erklärt werden, dafs aus beiden Glucosen unter Austritt von 1 Mol. Wasser zunächst eine Diglucose entsteht, welche dann den Acetyläther der Diglucose liefert. Demole schlägt den hier gebrauchten Ausdruck „Diglucosen“ vor, um die Beziehung zu den Diglycolen anzudeuten.

A. Michael (1) gelang es, durch Vermischung der äquivalent gewählten alkoholischen Lösungen von Acetochlorhydrose (2) und Kaliumphenolat ein *künstliches Glycosid*, von Ihm *Phenolglycosid* genannt, darzustellen. Das Gemisch schied augenblicklich Chlorkalium ab, roch nach Essigäther, die Flüssigkeit hinterliefs beim freiwilligen Verdunsten ein erstarrendes Oel, das mit Thierkohle wiederholt aus heifsem Wasser krystallisirt wurde. Die reine Verbindung schmilzt bei 171 bis 172°, stellt concentrisch gruppirte Nadeln dar, ist in kaltem und noch mehr in heifsem Wasser löslich. Mit verdünnten Säuren gekocht, oder bei 40° mit Emulsin versetzt spaltet sie sich in Phenol und Glucose. Sie ist optisch activ und zwar rechtsdrehend. Ihre Entstehung drückt die Gleichung aus



$$C_5H_6Cl(O\,.\,C_2H_3O)_4\text{-}CHO + C_6H_5OK + 4\,C_2H_5OH$$

Acetochlorhydrose — Kaliumphenolat — Alkohol

$$= C_5H_6(OC_6H_5)(OH)_4\text{-}CHO + KCl + 4\,(C_2H_3O_2\,.\,C_2H_5)$$

Phenolglycosid — Essigäther.

Wenn ganz gleich verfahren, nur statt des Phenolkaliumsalzes die Kaliumverbindung des Salicylaldehyds gewählt wird, entsteht das *Orthoformylphenolglycosid* $C_5H_6(O\,.\,C_6H_4\text{-}CHO)(OH)_4\,.\,CHO$, das identisch mit dem *Helicin* ist. Eine Reihe von Versuchen zeigte, dafs die Acetochlorhydrose ungemein reactionsfähig ist; u. A. liefert sie mit der Natriumverbindung der Lävulose unter Abscheidung von Chlornatrium, mit Lävulose unter Bildung von Salzsäure und Essigsäure kleine Mengen einer krystallisirten Substanz, welche Dextrolävulose, d. i. Rohrzucker sein könnte.

H. Schiff (3) beschreibt einige künstlich erhaltene mehr-

(1) Compt. rend. 89, 355. — (2) JB. f. 1870, 842; f. 1873, 833. — (3) Ber. 1879, 2032.

gliedrige Glycoside. Eines derselben entsteht, wenn *m-Amidobenzoësäure* in warmer *Helicin*lösung gelöst wird; beim Erkalten erstarrt die Masse glasartig. Aus der concentrirten alkoholischen Lösung erhält man aber farblose Blättchen, die beim Trocknen an der Luft strohgelb werden und bei 142° schmelzen. Die Zusammensetzung derselben ist $C_{13}H_{16}O_7$, $C_7H_7NO_2$; die Vereinigung von gleichen Molekülen Helicin und Amidosäure erfolgte wahrscheinlich nach $CHO(CHOH)_4\text{-}CH_2O\text{-}C_6H_4\text{-}CHOH\text{-}NH\text{-}C_6H_4\text{-}COOH$. Essigsäureanhydrid liefert beim Erwärmen die *Acetderivate* der drei Componenten. Ganz analoge gut krystallisirte Verbindungen entstehen beim Zusammenbringen von *Helicin* und den Salzsäureverbindungen von *Amidocumin* (1) und *Amidosalicylsäure* (2) unter Zugabe der nothwendigen Menge von Natronlauge; es scheiden sich bald kleine Krystalle ab, die aus Alkohol umkrystallisirt werden. Die Cuminsäureverbindung bleibt farblos, die der Salicylsäure wird schon in der Flüssigkeit gelb, beim Trocknen röthlich. Letztere giebt noch die violette Eisenreaction. Die Formeln dieser Verbindungen sind $C_{13}H_{16}O_7$, $C_{10}H_{13}NO_2$, resp. $C_{13}H_{16}O_7$, $C_7H_7NO_3$, die Constitution derselben ganz analog jener der *Amidobenzoësäure*. Charakteristisch für diese Verbindungen ist, dafs sie in ganz ähnlicher Weise, wie es beim Phloridzin und Amygdalin zutrifft, trotz der grofsen Anzahl von verschieden functionirenden Atomgruppen, die in ihnen enthalten sind, keine einzige dieser Mannigfaltigkeiten besonders äufsern. In indirecter Weise können Amidosäuren und Helicin durch schweflige Säure verbunden werden. So konnten durch Schütteln der mit Schwefeldioxyd gesättigten Lösungen von Amidobenzoësäure, Glycocoll, Leucin u. s. w. mit Helicin dicke Flüssigkeiten erhalten werden, die aber erst nach wochenlangem Stehen Krystalle ansetzten und dann schon unter Verlust von schwefliger Säure theilweise zersetzt waren (3).

(1) Aus Kümmelöl. — (2) 1, 2, 5. — (3) Die von Schiff für diese Verbindungen entwickelte allgemeine Formel enthält in Folge eines Schreib- oder Druckfehlers das C aus der COH-gruppe, nicht, wie es aus dem Helicin stammt und zwischen dessen Benzolrest und der Gruppe SO_2 eingefügt werden mufs.

E. Schunck und H. Römer (1) untersuchten die Zersetzung der *Rubiansäure*, fanden aber, daſs kein Unterschied obwaltet, ob deren Zersetzung bei Luftabschluſs oder gar nicht vor sich geht. Aether nimmt dann einen gelbglänzenden krystallisirten Körper auf, der von Alkalien mit gelber Farbe gelöst wird (Abwesenheit von Alizarin), welche Lösung an der Luft purpurroth wird, indem sich gleichzeitig ein hochrother Niederschlag abscheidet. Mit starkem Alkali gekocht geht die purpurrothe Flüssigkeit in eine violette über.

O. v. Lippmann (2) hat den bei der Spaltung des *Populins* entstehenden Zucker untersucht und ihn nach Zusammensetzung, Schmelzpunkt, nach seinem optischen Verhalten, seinem Reductionsvermögen und der bei der alkoholischen Gährung entstehenden Kohlensäuremenge als vollkommen identisch mit *Dextrose* befunden.

C. Liebermann und S. Hamburger (3) untersuchten fünf verschiedene *Quercitrin*sorten, von denen drei von Ihnen selbst derart dargestellt waren, daſs die Rinden 6 Stunden lang mit dem 5- bis 6 fachen Gewicht Alkohol (85 Proc.) gekocht, aus dem Filtrat der Alkohol zur Hälfte abdestillirt, nach Zusatz von Eisessig durch alkoholische Bleiacetatlösung Verunreinigungen gefällt, dann das entbleite Filtrat zur Trockne gedampft wurde. Das rückständige Quercitrin wurde in Alkohol aufgenommen, mit Wasser gefällt und 4- bis 5 mal aus kochendem Wasser umkrystallisirt. Zur Analyse wurde der Körper bei 125 bis 130° mindestens einen Tag bis zur Gewichtsconstanz getrocknet. Bei 165° getrocknete Substanz ist schon theilweise in Quercetin und Zucker zerfallen. Die Zusammensetzung wurde mit $C_{36}H_{38}O_{20}$ ermittelt. *Quercetin*, durch mehrstündiges Kochen der wässerigen Quercitrinlösung mit verdünnter Schwefelsäure erhalten, zeigte bei 130° die Zusammensetzung $C_{24}H_{16}O_{11}$. Beide Formeln basiren ferner wesentlich auf den Resultaten der quantitativen Spaltungsversuche, die sehr gut mit der Gleichung

(1) Ber. [illegible] vgl. [illegible], diesen JB. S. 480. — (2) Ber. 1879, [illegible] — (3) [illegible]

$C_{36}H_{38}O_{20} + 3 H_2O = 2 C_6H_{14}O_6 + C_{24}H_{16}O_{11}$ stimmen. Der bei dieser Spaltung entstehende Zucker ist identisch mit *Isodulcit* (1). Rigaud's Angaben (2) über den auf gleiche Art erhaltenen Zucker stimmen im Ganzen gut mit den Eigenschaften des Isodulcits überein, für die Abweichungen ließen sich die Ursachen erforschen. Die Identität des Rigaud'schen Zuckers mit Isodulcit ist darum nicht unwichtig, als Hlasiwetz (3) wesentlich aus der vermeintlichen Nichtidentität jenes mit Seinem Isodulcit den Schluß zog, daß verschiedene Quercitrine existiren, der durch vorliegende Resultate wenig wahrscheinlich gemacht wird. Löwe's (4) Angabe, daß *Quercitrin* kein Glycocid, sondern bloß ein Hydrat des Quercetins sei, in das es bei 10 stündigem Erhitzen mit Wasser auf 110° übergehe, wurde experimentell widerlegt; unter den angeführten Verhältnissen wird Quercitrin nicht zersetzt; hierdurch fallen auch Löwe's Schlüsse, *Rutin* und *Robinin* seien keine Glycoside. Hauptsächlich zur Stütze der zwei mitgetheilten Formeln wurden folgende Derivate dargestellt. — *Acetylquercetin* $C_{24}H_{14}O_{11}(C_2H_3O)_2$ krystallisirt aus Alkohol in weißen Nadeln, bei 196 bis 198° schmelzend. *Dibromquercetin* $C_{24}H_{14}Br_2O_{11}$ entsteht durch Zutröpfeln von 2 Thl. Brom zu 3 Thl. in Eisessig aufgeschlemmtem Quercetin. Nach 24 Stunden wird mit verdünntem Alkohol ausgewaschen, abgesaugt und aus Eisessig-Alkohol umkrystallisirt. *Dibromacetylquercetin* $C_{24}H_{12}Br_2(C_2H_3O)_2O_{11}$, weiße, um 218° schmelzende Nadeln. *Quercetinnatrium* $C_{24}H_{14}Na_2O_{11}$. — *Tetrabromquercitrin* $C_{36}H_{34}Br_4O_{20}$ wird wie das Quercetinderivat und zwar unter guter Abkühlung dargestellt mit etwas überschüssigem Brom. Es ist in Alkohol ziemlich leicht löslich, bildet gelbe Krystalle, die Kalilauge mit braungelber Farbe aufnimmt. Durch Spaltung mit verdünnter Schwefelsäure entsteht Isodulcit und *Tetrabromquercetin* $C_{24}H_{12}Br_4O_{11}$ in gelben Nädelchen, die eine *Acetylverbindung* $C_{24}H_{10}Br_4(C_2H_3O)_2O_{11}$ in weißen, bei 226 bis 228° schmelzenden Nadeln liefert. *Quercitrinkalium* $C_{36}H_{36}K_2O_{20}$ wird

(1) JB. f. 1863, 585; f. 1878, 529, 928. — (2) JB. f. 1854, 615. — (3) JB. f. 1859, 514. — (4) JB. f. 1875, 804.

aus der kalt gesättigten alkoholischen Quercitrinlösung durch alkoholisches Kali als gelber Niederschlag gefällt, der sehr schnell abgesaugt, mit Alkohol gewaschen und im Vacuum getrocknet werden mufs, trocken aber bis 125° erhitzt unverändert bleibt. Nachdem das Quercitrin (sowie das Quercetin) 2 H-Atome gegen Metalle auszutauschen vermag, dürften diefs H-Atome resp. OH-Gruppen des Isodulcits sein. Damit steht im Einklange, dafs der *Isodulcit* auch eine *Metallverbindung* $C_6H_{12}Na_2O_6$ liefert, die ganz ähnlich der des *Quercitrins* dargestellt und gereinigt wird. — Aus Vorstehendem ergiebt sich für das Quercetin die Formel $C_{24}H_{14}O_9(OH)_2$ und für das Quercitrin $C_{24}H_{14}O_9{=}(O{-}C_6H_{12}O_4)_2{=}O$. Die Formeln des Rhamnetins $C_{12}H_{10}O_5$ und die des Quercetins sind offenbar nahe verwandt. Dafs beide Körper mit Isodulcit Glycoside von so verschiedener Löslichkeit in Wasser geben, beruht wahrscheinlich darauf, dafs das Rhamnetin (auf 24° C. gerechnet) mit 4, das Quercetin nur mit 2 Mol. Isodulcit verbunden ist.

Die Mittheilung von E. Schulze und J. Barbieri (1) über das *Lupinin* liegt jetzt ausführlicher vor (2).

H. Will und A. Laubenheimer (3) benennen *Sinalbin* ein dem myrons. Kalium analog constituirtes Glycosid, das aus weifsem Senfsamen, der durch Abpressen, endlich Behandeln mit Schwefelkohlenstoff entölt ist, derart gewonnen wird, dafs er mit 3 Thl. Alkohol von 85 Proc. im Wasserbad erwärmt, dann heifs abgeprefst wird. Beim Stehen der alkoholischen Lösung scheidet es sich in büschelförmig gruppirten Krystallen ab, die nach dem Abwaschen mit Schwefelkohlenstoff, am besten durch Auflösen in wenig Wasser unter Zusatz von Thierkohle, Filtriren durch ein genäfstes Filter, Fällen mit Alkohol, endlich Umkrystallisiren aus demselben gereinigt werden. In der alkoholischen Mutterlauge befindet sich *sulfocyans. Sinapin*, das nach dem Abdestilliren des Alkohols aus dem hinterbleibenden Syrup in kugeligen Aggregaten auskrystallisirt. Das Sinalbin

(1) JB. f. 1878, 930. — (2) Landw. Vers.-Stat. 24, 1. — (3) Ann. Chem. 199, 150; vgl. auch JB. f. 1870, 860.

besitzt die Zusammensetzung $C_{30}H_{44}N_2S_2O_{16}$, stellt kleine glasglänzende Nadeln dar, die schwach gelblich gefärbt, in Wasser sehr leicht, schwer in siedendem 85procentigem, fast nicht in kaltem absolutem Alkohol löslich sind, gar nicht in Aether und Schwefelkohlenstoff. Es reagirt neutral, schmilzt beim Erwärmen zur gelben Flüssigkeit, die sich später unter Entwickelung widerlicher Dämpfe zersetzt. Durch die geringste Spur Alkali wird es intensiv gelb, von Salpetersäure vorübergehend roth gefärbt. Seine wässerige Lösung wird durch Eisenchlorid nicht geröthet, durch Barytsalze nicht, wohl aber mit salpeters. Silber und Quecksilberchlorid gefällt. Es reducirt alkalische Kupferlösung, liefert mit Natronlauge gekocht aus 1 Molekül 1 Mol. Schwefelsäure und 1 Mol. *Sulfocyansäure*. Seine näheren Bestandtheile sowie die Analogie mit dem Glycosid des schwarzen Senfs zeigt folgende Zusammenstellung:

Myrons. Kali	$C_{10}H_{18}N . S_2O_{10}K$;	$C_{30}H_{44}N_2S_2O_{16}$ Sinalbin;
Allylsenföl	C_3H_5-NCS;	C_7H_7O-NCS Sinalbinsenföl;
Saures schwefels. Kalium	$KHSO_4$;	$(C_{16}H_{24}NO_5)HSO_4$ saures schwefels. Sinapin;
	$C_6H_{12}O_6$;	$C_6H_{12}O_6$

Traubenzucker.

Wird die wässerige Sinalbinlösung mit Silbernitrat versetzt, so entsteht nach einiger Zeit ein im Ueberschusse des Nitrats löslicher Niederschlag und die Flüssigkeit reagirt dann stark sauer. Am besten wählt man 1 Thl. Sinalbin, 10 Thl. Wasser und 0,367 Thl. $AgNO_3$. Der Niederschlag in der Kälte mit Salzsäure behandelt liefert nach dem Filtriren keine Rhodanreaction, wohl aber wenn erhitzt oder wenn er in Ammoniak gelöst mit Salzsäure versetzt wurde. Der Silberniederschlag enthält *Sinapin* und *Sinalbinsenföl* in Form von Silberverbindungen; wird er in Wasser aufgeschlemmt mit Schwefelwasserstoff zersetzt, so entsteht Schwefel und Schwefelsilber. Die filtrirte Lösung wird mit Aether geschüttelt, die rückständige wässerige Lösung eingeengt liefert glatte Nadeln von *saurem schwefels. Sinapin* $C_{16}H_{24}NO_5 . HSO_4 + 2H_2O$. Beim Verdunsten des

Aethers bleibt ein krystallinisch erstarrendes Oel zurück, das durch Umkrystallisiren aus Benzol farblose Blätter der *Verbindung* C_8H_7NO bildet, die aus Wasser in glänzenden Blättchen, aus Aether in gut ausgebildeten Tafeln anschiefst. Nach Bodewig sind sie monosymmetrisch. a : b : c = 0,68728 : 1 : 0,79306; $\beta = 86^0 12'$. Beobachtete Formen (001)(110)(111)(101)($\bar{1}$01)(120)(010), tafelförmig nach (001). Spaltbarkeit unvollkommen nach (111), Ebene der optischen Axen (010). Der Körper schmilzt bei 69°, in Aether und Alkohol ist er bei jeder Temperatur, in Wasser und Benzol nur in der Wärme leicht löslich. Er ist ein Phenol, löst sich leicht in Alkalien und wird sodann durch Säuren in später erstarrenden Tropfen gefällt. Mit Silberlösung liefert er einen Spiegel. Mit Kalilauge gekocht bis die Ammoniakentwicklung zu Ende ist und dann mit Salzsäure sauer gemacht, fällt beim Erkalten eine in Nadeln krystallisirende *Säure* aus, die durch Umkrystallisation farblos wird. Sie ist nach $C_8H_8O_3$ zusammengesetzt, schwer in kaltem, leicht in heifsem Wasser löslich, sehr leicht in Alkohol und Aether. Sie schmilzt bei 144,5° und liefert mit Eisenchlorid eine von Gelb durch Gelbbraun in Schwarz übergehende Färbung. Ihr *Calciumsalz* $(C_8H_7O_3)_2Ca + 4 H_2O$ krystallisirt in abgeplatteten Prismen, ist in heifsem Wasser weit leichter als in kaltem löslich, verwittert nicht an der Luft, aber im Exsiccator. Das *Baryumsalz* $(C_8H_7O_3)_2Ba + H_2O$ bildet nach wiederholtem Umkrystallisiren gut ausgebildete luftbeständige Prismen, die in heifsem Wasser weit leichter löslich sind als in kaltem. *Silbersalz* $C_8H_7O_3Ag$ ist ein schwer löslicher Niederschlag, der sich beim Erhitzen zersetzt. — Beim Erhitzen des Kalksalzes mit Kalk destillirt ein nach Kresol riechendes Oel, das in Natronlauge gelöst und mit Aetznatron geschmolzen Salicylsäure liefert. Die untersuchte Säure ist demnach eine *o-Oxyphenylessigsäure*. Von den Säuren $C_8H_8O_3$, deren nach der Theorie 21 möglich sind und 13 schon vorliegen, kommt die *p-Oxyphenylessigsäure* von H. Salkowski (1) (schmilzt bei 148°, Kalksalz mit 4 Mol.

(1) Dieser JB. S. 668.

H_2O) der eben beschriebenen noch am nächsten. Das Filtrat vom Silberniederschlag enthält noch einen Theil Sinapin, das in Form des Quecksilberdoppelsalzes gewonnen werden kann, wenn mit Salzsäure ausgefällt und die filtrirte Flüssigkeit dann mit Quecksilberchlorid vermischt wird. Es ist ein weifser Niederschlag, der aus kochendem Wasser krystallisirt in glänzende Prismen übergeht $C_{16}H_{23}NO_5 . HCl + HgCl_2$. Das Filtrat vom Quecksilberniederschlag enthält noch Zucker, der rechtsdrehend ist, krystallisirt, also Traubenzucker ist. Wird die wässerige Sinalbinlösung anstatt mit Silbernitrat mit Quecksilberchlorid versetzt, so fällt ein krystallinischer Niederschlag heraus, der ein Gemenge ist. Durch Krystallisiren aus heifsem Wasser kann es zerlegt werden, indem zuerst ein schwerlösliches Sulfat einer Quecksilberverbindung in feinen Nadeln anschiefst und die oben erwähnte Quecksilberverbindung des Sinapins in Lösung bleibt. Das Sulfat enthält noch die Elemente der Sinalbinschärfe, da es mit Natronlauge Schwefelcyannatrium liefert und mit Schwefelwasserstoff zersetzt unter Schwefelabscheidung und Bildung von saurem schwefels. Sinapin die oben beschriebene Cyanverbindung C_7H_7O-CN liefert. — Durch Behandlung des *weifsen Senfsamens* mit kaltem Wasser erhält man eine gelbliche saure Flüssigkeit, die fade schmeckt und neben saurem schwefels. Sinapin, Sulfocyansinapin und Zucker hauptsächlich *Myrosin* enthält. Letzteres löst sich, mit Alkohol gefällt und ausgewaschen, in Wasser, aber nur theilweise. Wird die Lösung des Myrosins zu einer Sinalbinlösung gebracht, so entsteht ein gröfstentheils Albuminate enthaltender Niederschlag, dem die Sinalbinschärfe d. i. das *Sinalbinsenföl* beigemengt ist. Dieses wird durch Filtriren, Ausziehen mit Alkohol, Vermischen mit Wasser und Schütteln mit Aether extrahirt und hinterbleibt beim Verdunsten als gelbgefärbtes Oel, das sehr scharf schmeckt und auf der Haut Blasen zieht. In Wasser ist es unlöslich. Es liefert in alkoholischer Lösung keine Rhodanreaction, diese tritt aber beim Ansäuern einer zuvor alkalisch gemachten Lösung ein. Es wurde ohne weitere Reinigung durch Zersetzung mit Silbernitrat analysirt. Die für die Formel C_7H_7O-NCS zu

niedrig gefundene Menge von Schwefelcyansilber rührt wahrscheinlich davon her, daſs dieses Senföl schon beträchtliche Mengen des oben genauer beschriebenen Cyanids C_7H_7O-CN enthielt.

J. Habermann (1) theilt Seine Mittheilung über das *Glycyrrhizin* (2) ausführlich mit. Der bei 100° im Vacuum getrockneten Substanz kommt die Formel $C_{44}H_{62}NO_{18}(NH_4)$ zu und ist es als das saure Ammonsalz der Glycyrrhizinsäure aufzufassen. Sowohl nach dem Zersetzen mit verdünnter Säure als auch direct mit Platinchlorid kann nur die Hälfte des Stickstoffs in Form von Ammoniak nachgewiesen werden. Die freie *Glycyrrhyzinsäure* $C_{44}H_{63}NO_{18}$ entsteht durch Zersetzen des Bleisalzes mit Schwefelwasserstoff, Kochen unter Zusatz von geschlagenem Hühnereiweifs, um das Schwefelblei filtrirbar zu machen, und Eindampfen. Sie ist harzig, hat einen rein süfsen anhaftenden Geschmack, röthet Lackmus und zersetzt Carbonate. Sie quillt gallertartig auf, löst sich in verdünntem Weingeist besonders beim Kochen, nicht in Alkohol und Aether. Schon bei 100° zersetzt sie sich. Fehling'sche Lösung reducirt sie beim Erwärmen rasch. Das *neutrale Ammonsalz* $C_{44}H_{60}NO_{18}(NH_4)_3$ entsteht beim Verdampfen der mit Ammoniak versetzten weingeistigen Glycyrrhizinlösung im Vacuum. Es ist gelb, amorph, widerlich süfs schmeckend, unlöslich in absolutem Alkohol, auch etwas hygroskopisch. Einige Metallsalze fällen seine Lösung. Das *neutrale Kaliumsalz* $C_{44}H_{60}NO_{18}K_3$ und das neutrale *Baryumsalz* $(C_{44}H_{60}NO_{18})_2Ba_3$ entstehen durch Zusatz der betreffenden Hydroxyde zur weingeistigen Glycyrrhizinlösung und Fällen mit Alkohol. Die harzartigen Massen sind nach dem Trocknen im Vacuum weifs und zerreiblich. Die heifse weingeistige Lösung des ersteren mit wenig Eisessig versetzt, setzt nach dem Erkalten kleine körnige Krystalle des *sauren Kaliumsalzes* $C_{44}H_{62}NO_{18}K$ an. Das *Bleisalz* $(C_{44}H_{60}NO_{18})_2Pb_3$ wird aus dem neutralen Ammonsalz durch Fällung mit Bleizucker als nach dem Trocknen gelbbraune spröde Masse er-

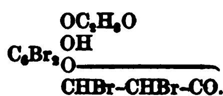
(1) Ann. Chem. 197, 105. — (2) JB. f. 1877, 908.

halten. Die beschriebenen Producte wurden zuerst aus dem Glycyrrhizinammoniak dargestellt, das sog. unlösliche Glycyrrhizin des Handels liefert sie auch, wenn auch in geringer Menge. Habermann führt an, dafs Roussin (1) schon vor Ihm erkannt habe, dafs die Glycyrrhizinsäure in der Süfsholzwurzel als Ammoniakverbindung vorkommt, zwei verschiedene Ammonsalze liefert und den süfsschmeckenden Bestandtheil der Wurzel ausmacht.

C. Stünkel (2) gewann *Daphnetin* aus dem alkoholischen Extract der *Seidelbastrinde* derart, dafs es in Alkohol gelöst und zur Spaltung des vorhandenen Daphnins mit nicht zu viel alkoholischer Salzsäure erhitzt wurde. Der Abdampfrückstand wird mit Wasser ausgekocht, die Auszüge fractionirt mit Bleiacetat gefällt. Die späteren Niederschläge geben mit Schwefelwasserstoff zersetzt nahezu reines Daphnetin, die früheren mifsfarbigen sehr unreines, das in gleicher Weise gereinigt wird. Das Daphnetin besitzt die ihm von Zwenger (3) zugeschriebenen Eigenschaften, es löst sich auch in Benzol, Chloroform und Schwefelkohlenstoff nur spurenweise. Mit Salzsäure längere Zeit auf 100° erhitzt geht es in amorphe Producte über; die Lösungen in Alkalien zersetzen sich beim Stehen an der Luft. Es schmilzt bei 253 bis 256° uncorrigirt. Seine wässerige Lösung wird durch Kalk- und Barytwasser gefällt, ebenso von Bleiacetat, die Niederschläge zersetzen sich jedoch schon beim Stehen sowie beim Auswaschen. Das bei 170° getrocknete Daphnetin hat die Zusammensetzung $C_9H_6O_4$. Die Kalischmelze desselben lieferte geringe Mengen eines phenolartigen Oels, dessen Eigenschaften auf keines der bekannten Phenole stimmten. Mit Acetylchlorid auf 100° erhitzt liefert es das *Monacetyldaphnetin* $C_9H_5(C_2H_3O)O_4$ in biegsamen gelbgefärbten Prismen vom Schmelzpunkt 129 bis 130° (uncorrigirt), die äufserst leicht in Eisessig, Aether, Chloroform und Benzol, schwieriger in Alkohol löslich sind, mit Eisenoxydsalzen keine grüne Färbung liefern und von Alkalien schon in der Kälte angegriffen werden.

(1) Arch. Pharm. [3] 9, 156. — (2) Ber. 1879, 109. — (3) JB. f. 1860, 554.

Mit Benzoylchlorid entsteht die *Monobenzoylverbindung* $C_9H_5(C_7H_5O)O_4$, die aus Alkohol in warzenförmig gruppirten weifsen Nadeln krystallisirt, die bei 149 bis 150° schmelzen. Sie ist in Wasser und Aether unlöslich, schwierig in heifsem Alkohol, leicht in Eisessig, Benzol und Chloroform löslich. Acetyldaphnetin mit einer Lösung von Brom in sehr verdünntem Alkohol bei 100° digerirt liefert Krystalle, die in den gewöhnlichen Lösungsmitteln fast unlöslich sind, sich in Natriumhydroxyd unter Rothfärbung auflösen und *Tetrabrommonoacetyldaphnetin* $C_9HBr_4(C_2H_3O)O_4$ sind. Daphnetin und Natriumamalgam liefern harzige Producte, Zinnchlorür, Schwefelsäure und andere reducirende Agentien wirken nicht ein. Salzsäure spaltet auch bei hohem Druck kein Chlormethyl ab. Das Daphnetin könnte als Dioxycumarin aufgefafst werden, seine Bromverbindung ist dann nicht nur Substitutions- sondern auch Additionsproduct :



J. M. Eder (1) beobachtete die bei der Einwirkung des Lichtes auf ein Gemisch von Chromsäure oder Chromaten und *Leim* oder *Kohlenhydraten* und *Albumin* vorgehenden Veränderungen. Indem wir auf die näheren Details dieser Arbeit verweisen, sei angeführt, dafs der Procefs im Grofsen als Reductionsprocefs erscheint. Die Chromsäure wird zu sog. chroms. Chromoxyd reducirt, welches Salz sowie auch andere Salze den Leim unlöslich machen. Der in heifsem Wasser unlösliche Antheil der durch Licht unlöslich gewordenen Chromgelatine enthält unveränderten Leim, die Lösung enthält Ameisensäure. Das Leimchromat ist im trockenen Zustand empfindlicher gegen das Licht als im gelösten. Der *Chromatzucker* (2) büfst seine Löslichkeit im Lichte nicht ein, er ist im Allgemeinen weniger

(1) J. pr. Chem. [2] 19, 294; ausführl. : Ueber die Reactionen der Chromsäure und der Chromate gegen Gelatine, Zucker u. s. w. in ihren Beziehungen zur Chromatphotographie. Wien 1878. — (2) Rohrzucker oder Traubenzucker.

empfindlich als das Leimchromat. Nach längerer Einwirkung des Lichts enthält eine concentrirte Zuckerchromatlösung keine Oxalsäure und Zuckersäure, wohl aber Ameisensäure. *Gummi arabicum* oder reines *arabins. Kalium* verhält sich ganz ähnlich. Auch hier ist im unlöslichen Theil unveränderte Arabinsäure. Albuminchromat ist sehr lichtempfindlich, in Lösung bleibt es zumal nach Zusatz von Ammoniak lange unverändert.

Eiweifskörper.

P. Schützenberger (1) hat nunmehr die Methoden und Resultate Seiner (2) Untersuchungen über *Eiweifskörper* ausführlich veröffentlicht.

W. Knop (3) hat Seine (4) Untersuchungen über die *Eiweifskörper* fortgesetzt; Er hat jetzt die Producte untersucht, welche aus Eiweifskörpern durch Brom bei gewöhnlicher Temperatur entstehen und ferner jene Substanzen, welche sich aus den in der Kochhitze bromirten Eiweifskörpern durch Behandlung mit platinirter Bleifolie und nachher mit platinirtem Zink bilden. Die Bromirung bei gewöhnlicher Temperatur geschieht auf folgende Weise : 10 g der mit Aether gereinigten trockenen Eiweifssubstanz werden mit 10 ccm Brom und 100 ccm 25procentiger Salzsäure oder Bromwasserstoffsäure übergossen und damit 3 bis 4 Tage bei gewöhnlicher Temperatur in Berührung gelassen, hierauf werden die Producte in eine grofse Menge Wasser gebracht und darin mehrere Stunden liegen gelassen; dieses Wasser färbt sich stark braun, es enthält keine Schwefelsäure, woraus hervorgeht, dafs beim Bromiren bei gewöhnlicher Temperatur der Schwefel der Eiweifskörper nicht zu Schwefelsäure oxydirt wird. Nach dem Waschen mit Wasser,

(1) Ann. chim. phys. [5] **16**, 289; Pharm. J. Trans. [3] **10**, 103. — (2) JB. f. 1875, 808; f. 1876, 853; f. 1877, 913; f. 1878, 938. — (3) Chem. Centr. 1879, 571, 587. — (4) JB. f. 1875, 810.

welches auch von den bromirten Körpern etwas aufnimmt, werden diese 3 bis 4 Monate neben Aetzkalk zum Trocknen gestellt, bevor sie zur Analyse gelangen; sie stofsen lange Zeit Bromdampf aus. Von einzelnen Eiweifskörpern, deren gebromte Producte sich leicht waschen lassen, wie Horn, Fischbein, Eiweifs, wurde die Gewichtszunahme bestimmt; man erhält ungefähr das gleiche Gewicht gebromter Substanz, woraus folgt, dafs beim Eintritte des Broms eine Gruppe von der organischen Substanz austritt, diefs erfolgt auch beim Bromiren bei 100°. Es bleibt noch zu ermitteln, welcher Natur die austretenden Körper sind, bis jetzt wurde nur nachgewiesen, dafs kein Gas und keine Cyanverbindung austritt. — Die untersuchten Substanzen lassen sich auf Grund der Natur der bromirten Körper in vier Gruppen ordnen : I. *Eiweifs, Caseïn, Nackenband.* Die Analysen der gebromten Körper ergeben für die Eiweifsformel $C_{64}H_{100}N_{16}O_{20}$, dafs bei der Aufnahme von Br_8 gegen Ausscheidung von H_8 als Bromwasserstoff und der Gruppe Cyan oder Oxalsäurenitril = $2\,C_2N_2$ eine Oxydation durch O_4 stattgefunden hat. Aus dem Eiweifs wird *gebromtes Eiweifs* von der Zusammensetzung $C_{60}H_{97}Br_8N_{12}O_{24}$, aus dem *Caseïn* beim Behandeln mit *Brom* und Salzsäure $C_{60}H_{96}Br_4N_{12}O_{20}$; beim Behandeln mit Brom und Bromwasserstoffsäure $C_{60}H_{96,5}Br_{3,5}N_{12}O_{24}$. Das *bromirte Nackenband* hat die Zusammensetzung $C_{42}H_{67}Br\,N_{10}O_{13}$, zeigt also gegenüber dem gebromten Eiweifs eine Differenz von $C_{18}H_{30}Br_2N_2O_{11}$, welche, wenn man Br_2 durch H_2 vertreten denkt, 2 Mol. Tyrosin und 5 Mol. Wasser entspricht. II. *Fischbein, Hausenblase, Rinderblase, Rindfleisch, Federn.* Die Analysen der *Bromproducte* dieser Körper haben Zahlen geliefert, die nicht scharf zu einer Vergleichungsformel führen, diefs kommt offenbar daher, weil man es mit Gemengen zu thun hat. Alle in diese Gruppe gehörigen bromirten Substanzen nähern sich indessen einem Körper, der vom bromirten Eiweifs um 2 Mol. Tyrosin, 1 Mol. Leucin und 3 At. Sauerstoff verschieden ist; der Sauerstoff kann von der Zersetzung des Wassers durch Brom herrühren. Die gebromte Substanz dieser Gruppen hat die Zusammensetzung $C_{36}H_{62}Br_3N_9O_{18}$. III. *Leim*

und *Seide*. Die Formel der *gebromten Producte* dieser Gruppe ist näherungsweise $C_{27}H_{46}Br_{2}N_{8}O_{10}S_{x}$, sie unterscheidet sich von der Formel des kalt gebromten Eiweifses um die Summe von 3 Mol. Wasser, 3 Mol. Tyrosin und 1 Mol. Leucin. IV. *Horn, Rofshaar*. Die procentige Zusammensetzung des kalt *bromirten* Hornes kommt der Formel $C_{36}H_{60}Br_{2}N_{9}O_{18}$ am nächsten; sie steht zur Formel der von Kohn (1) durch Bromiren von Horn in der Hitze erhaltenen Säure in einer Beziehung, die der Bildung der Säure aus Horn durch tieferes Bromiren entspricht. Vervierfacht man die von Kohn gefundene einfachste Relation für die wasserfreie Säure, so erhält man die Formel $C_{36}H_{68}Br_{4}N_{8}O_{28}$. Auf die Beobachtung hin, dafs Bromwasserstoffsäure beim Erwärmen mit platinirter Bleifolie unter lebhafter Wasserstoffentwicklung und Bildung von Bromblei zersetzt wird, hat Knop Seine bromirten Eiweifskörper mit platinirter Bleifolie behandelt, um den Ueberschufs von Brom und Bromwasserstoff zu entfernen, dabei wurde aber die Substanz wesentlich verändert. Es wurde Eiweifs mit Brom und Bromwasserstoff bei 100° erhitzt, dann Alkohol zugesetzt und so lange destillirt, als noch Bromäthyl überging, hierauf mit Wasser verdünnt, filtrirt, mit platinirter Bleifolie auf dem Wasserbade einige Tage erhitzt und schliefslich zum Syrup eingedampft. Das anfangs abgeschiedene Bromblei löste sich beim Concentriren in der Flüssigkeit vollständig auf, beim Verdünnen mit Wasser scheidet sich pulverförmiges Bromblei aus. Durch mehrmaliges Verdünnen mit Wasser, Entfernen des abgeschiedenen Bromblei und Eindampfen der Flüssigkeit scheidet man das Bromblei vollständig ab. Alkohol fällt aus der syrupdicken Flüssigkeit ein blendend weifses, zerfliefsliches *Bleisalz* von der Zusammensetzung $C_{22}H_{28}Br_{6}N_{8}Pb_{2}O_{18}$. — F. J. Berwerth hat im Laboratorium von Knop Eiweifs, Horn und Fischbein, wie beschrieben, heifs *bromirt*, das Product zuerst mit platinirtem Blei und dann andauernd mit platinirtem *Zink* behandelt; es wurden weifse, luftbeständige Pulver erhalten, die wahrscheinlich noch Gemenge verschiedener

(1) JB. f. 1875, 934.

Verbindungen sind. Das aus Eiweifs erhaltene Product entspricht nach der Analyse der Formel $C_{21}H_{83}BrN_8Zn_7O_{36}$. Das platinirte Zink nimmt also aus dem bromirten Eiweifskörper Brom weg und es tritt dafür Wasserstoff ein, gleichzeitig tritt Stickstoff aus, es wird Zink aufgenommen und die Anzahl der Sauerstoffatome wird auf das Doppelte gebracht, es ist also durch platinirtes Zink eine Oxydation erfolgt, während man mit Rücksicht auf alle Erfahrungen die Bildung reducirter Verbindungen hätte erwarten müssen. Die aus *Horn* dargestellte *Zinkverbindung* gab bei der Analyse Zahlen, welche der Formel $C_{18}H_{42}BrN_8Zn_8O_{35}$ entsprechen; die *Zinkverbindung* aus *Fischbein* entsprach der Formel $C_{18}H_{40}BrNO_{40}Zn_{10}$; der Unterschied gegenüber der Verbindung aus Horn ist vielleicht durch Nebenumstände, etwa durch mehr oder weniger energisch verlaufende Einwirkung des platinirten Bleis und Zinks auf ein und dieselbe Substanz zu erklären. Die gebromten Eiweifssubstanzen sind durch verschiedene Agentien viel leichter angreifbar, als die unveränderten Eiweifskörper. Die Formeln, welche Knop zur Vergleichung der bromirten Eiweifskörper benutzt hat, sollen lediglich als Vergleichungsformeln dienen, Er hält es für unmöglich, schon jetzt die endgültigen Ausdrücke für die Zusammensetzung der Eiweifskörper aufzustellen.

L. Liebermann (1) hat gefunden, dafs beim Erhitzen von *Eiweifskörpern* mit wässerigen Lösungen von *Aetzbaryt* als eines der Zersetzungsproducte *freier Stickstoff* auftritt.

L. Brieger (2) hat die Resultate von Untersuchungen über die *aromatischen Producte der Fäulnifs des Eiweifses* mitgetheilt. Er untersuchte, welchen Einflufs auf die Entstehung von Indol und Phenol bei der Fäulnifs üben: 1. die Natur der Fermente, 2. die Form, in der sich das Eiweifs der Fäulnifs darbietet, 3. die Temperaturverhältnisse, 4. die Betheiligung des Sauerstoffs. Ferner beschreibt Er ein Verfahren, um aus faulender Leber *Indol* in guter Ausbeute zu gewinnen; endlich wird eines bei

(1) Wien. Acad. Ber. (2. Abth.) 78, 80. — (2) Zeitschr. physiol. Chem. 3, 134.

der Eiweifsfäulnifs bisweilen auftretenden violetten Farbstoffs und eines unangenehm riechenden Oeles Erwähnung gethan, welches letztere in naher Beziehung zum Indol zu stehen scheint. Zur Kenntnifs der Darmfäulnifs wird mitgetheilt, dafs Pferde- und Kuhexcremente nur Spuren von Indol und Phenol enthalten; auch flüchtige Fettsäuren kommen in ihnen vor.

E. Baumann und L. Brieger (1) haben nachgewiesen, dafs bei der *Fäulnifs von Eiweifs* neben *Phenol* auch *o-Kresol* und *p-Kresol* entstehen; Sie nehmen an, dafs alles Phenol und Kresol, welches im Harne mancher Pflanzenfresser in reichlicher Menge als Aetherschwefelsäure sich findet, normal aus den im Darme faulenden Eiweifskörpern gebildet wird und dafs die Art der Nahrung nur insofern einen Einflufs auf die Bildung derselben hat, als durch sie mehr oder weniger günstige Verhältnisse für die Fäulnifs im Darm geschaffen werden.

W. Odermatt (2) veröffentlicht eine Entgegnung, welche sich auf die Angaben Baumann's über die Mengen des bei der Fäulnifs gebildeten Phenols bezieht.

H. Krause und G. Salomon (3) haben im Anschlusse an die Arbeiten des Ersteren (4) die Bildung von *Xanthinkörpern aus Eiweifs* weiter studirt und gefunden, dafs aus dem Eiweifs sowohl am Anfange der Fäulnifs, als bei der Behandlung mit verdünnter Salzsäure *Hypoxanthin* gebildet wird.

E. Salkowski und H. Salkowski (5) haben bei der *Pankreasverdauung* von Muskelfleisch das Auftreten von *Phenylpropionsäure (Hydrozimmtsäure)* beobachtet. In einer späteren Mittheilung (6) theilen Sie weitere Erfahrungen über diesen Gegenstand mit: *Blutfibrin*, *Fleischfibrin* und *frisches Fleisch* lieferten bei der Fäulnifs mit oder ohne Pankreas innerhalb $2^1/_2$ bis 13 Tagen constant *Phenylpropionsäure*, käufliches *Serumalbumin* sowie *Wolle* lieferten *Phenylessigsäure*; aus der Wolle wurde noch eine Säure von der Zusammensetzung $C_8H_8O_3$ er-

(1) Zeitschr. physiol. Chem. 3, 149. — (2) Daselbst 3, 211. — (3) Ber. 1879, 95. — (4) JB. f. 1878, 993. — (5) Ber. 1879, 107. — (6) Daselbst, 648.

halten, die vielleicht eine der noch unbekannten Oxyphenylessigsäuren ist. Unter den Fäulnißproducten des Fleisches fand sich in den ersten Tagen stets Bernsteinsäure. Bei allen Versuchen mit Fleisch enthielten die Aetherextracte höhere Fettsäuren, es ist aber noch nicht vollkommen sicher gestellt, ob diese als Fäulnißproducte der Eiweißsubstanz aufzufassen sind. Außerdem wurden als Fäulnißproducte beobachtet : eine ölige, merkaptanartig riechende, *organische Schwefelverbindung, Indol, Scatol* und Phenol.

F. Selmi (1) hat aus faulendem *Eiereiweiß* eine nicht flüchtige *alkaloïdartige Substanz* ausziehen können, deren Chlorhydrat in farblosen Nadeln krystallisirt und welche auf Frösche dem Curare ähnlich wirkt.

Eine eingehende Untersuchung der *Eiweißkörper der Ricinussamen* liegt von H. Ritthausen (2) vor. Methode und Ergebnisse der Untersuchung gestatten keinen kurzen Auszug, müssen daher im Originale nachgesehen werden.

E. Drechsel (3) hat eine Methode angegeben zur Darstellung der von Schmiedeberg (4) aus der *Paranuß* erhaltenen *krystallisirten Eiweißverbindungen.* Die wässerige Lösung der Paranußkrystalloïde wird mit Kohlensäure gefällt, der Niederschlag mit Magnesia und Wasser digerirt; hierauf wird filtrirt und das Filtrat in einen Dialysator gebracht, den man in absoluten Alkohol setzt. Das Wasser diffundirt rasch zum Alkohol und aus der Lösung scheiden sich kleine Krystallkörner ab, die sämmtlich isolirt sind und sich leicht wie ein krystallinischer Niederschlag aufschlämmen lassen. Durch Waschen mit 5 procentigem, dann mit absolutem Alkohol, endlich mit Aether und Trocknen in einem trockenen Luftstrome erhält man die Krystalle rein. Diese Methode liefert dieselbe Substanz, wie die Schmiedeberg'sche, nur der Krystallwassergehalt ist verschieden. Durch das neue Verfahren, das Drechsel „*Alkoholdialyse*" nennt, gelingt es, noch andere krystallinische Eiweiß-

[illegible] 1879, [illegible] — [illegible]üger's Arch. Physiol. 19, 15. — (3) J. pr. [illegible] 221. — [illegible] 1875, 910.

verbindungen darzustellen. Die wässerige Lösung der Paranufskrystalloïde gab bei der Alkoholdialyse eine schön körnig krystallinische Masse, welche sich als eine Natriumverbindung des Eiweifses erwies.

J. Béchamp (1) hat die *Eiweifskörper der Hydrocelenflüssigkeit* untersucht. Die schon gereinigte Eiweifssubstanz dieser Flüssigkeit wurde mit neutralem essigs. Blei gefällt, der Niederschlag abfiltrirt, das Filtrat mit drittel essigs. Blei gefällt, der spärliche Niederschlag wieder abfiltrirt und das Filtrat endlich mit sechstel essigs. Blei gefällt. Die durch neutrales und sechstel essigs. Blei erhaltenen Niederschläge wurden mit Kohlensäure zerlegt, die vom kohlens. Blei abfiltrirten Lösungen enthielten die Eiweifskörper; der durch drittel essigs. Blei erhaltene Niederschlag war für die weitere Verarbeitung zu spärlich. Das Drehungsvermögen beträgt für den durch neutrales Bleiacetat gefällten Eiweifskörper $[\alpha]_j$ = — 65,8°; für den durch sechstel essigs. Blei gefällten Eiweifskörper $[\alpha]_j$ = — 72,2°; von den im Blute enthaltenen Eiweifskörpern hat keiner ein gröfseres Drehungsvermögen, als — 63°. Beide Eiweifskörper der Hydrocelenflüssigkeit hinterlassen beim Verbrennen nur Spuren von Asche, sie sind fällbar durch Alkohol, nach der Fällung im Wasser wieder löslich, wodurch sie sich auch von den Eiweifskörpern des Blutes unterscheiden, welche nach der Fällung durch Alkohol in Wasser unlöslich sind. Der durch sechstel essigs. Blei aus der Hydrocelenflüssigkeit fällbare Eisweifskörper wirkt wie ein Ferment, indem er Stärkekleister bei 40° in lösliche Stärke umwandelt. Sowie die Eiweifskörper der Hydrocelenflüssigkeit, sind auch die anderer Transsudate, z. B. des Pleuratranssudates, der Ascites- und Pericardialflüssigkeit in ihrem specifischen Drehungsvermögen verschieden von den Eiweifskörpern des Blutes. Béchamp schliefst daraus, dafs die Eiweifskörper der Transsudate beim Durchgang durch die Gewebe verändert wurden.

Vulpius (2) beschreibt einige Methoden zum Nachweis des *Paralbumins,* die aber nicht neu sind.

(1) Compt. rend. 99, 608. — (2) Arch. Pharm. [3] 15, 207.

J. Dogiel (1) beschreibt die Färbungen, welche auftreten, wenn Eiweifs in Eisessig gelöst mit Ozon und dann mit Salzsäure behandelt wird, ferner die Reactionen, welche durch Eisessig und Schwefelsäure auf die *Eiweifskörper der lichtbrechenden Medien des Auges : Hornhaut, Humor aqueus, Linse* und *Glaskörper* hervorgebracht werden.

C. Hammarsten (2) hat in einem ausführlichen Aufsatze dargelegt, dafs nach Seinem Verfahren die Darstellung von einem ganz typischen, reinen, mit Fibrinferment ohne Paraglobulin gerinnenden *Fibrinogen* eben so leicht und sicher, wie die Darstellung von irgend einem anderen der bisher am besten studirten Eiweifsstoffe gelingt. Nunmehr kann es wohl auch kaum einem Zweifel unterliegen, dafs das *Fibrinogen* die genuine Muttersubstanz des Faserstoffes ist.

M. Rubner (3) hat den sogenannten *Topfen* (auch Quark, Käsematte, weifser Käse, frischer Sauermilchkäse genannt) untersucht und folgendermafsen zusammengesetzt gefunden :

Feste Stoffe	39,73	Proc.
Wasser	60,27	„

Caseïn	24,84	Proc.
Fett	7,33	„
Asche	4,02	„
Milchzucker, Milchsäure u. s. w. . . .	3,54	„

A. Kossel (4) hat neuerdings (5) ein durch *kräftige* Pepsinverdauung von Fibrin dargestelltes und durch Dialyse gereinigtes *Pepton* analysirt; dasselbe enthielt 0,45 Proc. Asche und ergab auf aschefreie Substanz berechnet 49,69 Proc. Kohlenstoff und 6,96 Proc. Wasserstoff. Maly (6) und Henninger (7) hatten höhere Werthe für Kohlenstoff gefunden. Diese Differenz erklärt Kossel durch die Annahme, dafs das Pepsin auf die anfangs entstandenen Verdauungsproducte weiter einwirke und

(1) Pflüger's Arch. Physiol. **19**, 335. — (2) Pflüger's Arch. Physiol. **19**, 563. — (3) Zeitschr. Biolog. **15**, 496. — (4) Zeitschr. physiol. Chem. **3**, 58. — (5) Pflüger's Arch. Physiol. **18**, 309. — (6) JB. f. 1875, 813. — (7) JB. f. 1878, 985.

dafs die Zusammensetzung der Verdauungsproducte von der Stärke der Pepsinwirkung abhängt. Kossel sieht die Zusammensetzung Seines Peptons als einen Beweis dafür an, dafs die Bildung von Pepton aus Eiweifs durch die Einführung der Elemente des Wassers geschieht. Zum Schlusse wendet sich Kossel gegen die Seiner früheren Arbeit von Herth (1) gemachten Einwände und hält ihnen gegenüber die Resultate Seiner früheren Versuche und die daraus gezogenen Schlufsfolgerungen aufrecht.

R. Maly (2) unterzieht in einem Aufsatze, der den Titel trägt: „Ueber die Verwirrungen und Entstellungen in der *Pepton*-lehre“, die Arbeiten von Möhlenfeld (3), Kistiakowski (4) und Kossel (5) einer scharfen Kritik, hält diesen Arbeiten gegenüber Seine (6) und Herth's (7) Angaben über das *Pepton* aufrecht und zeigt schliefslich, indem Er eine historische Skizze der Arbeiten auf dem Gebiete der Peptonlehre liefert, welcher Antheil Ihm an deren Entwicklung zukommt.

J. Horbaczewski (8) hat eine Arbeit über die Zersetzung der *Albuminoïde* durch kochende Salzsäure unternommen und die bisher für *Horn, Haare, Leim* und die Substanz der *Hornhaut* erlangten Resultate veröffentlicht. Die angewendete Methode war im wesentlichen die von Hlasiwetz und Habermann (9) zur Zersetzung der Eiweifskörper benutzte; eine bemerkenswerthe Modification der Methode besteht in der bedeutenden Verringerung des zugesetzten Zinnchlorürs; es hat sich nämlich herausgestellt, dafs dessen Wirkung lediglich als eine mechanische aufzufassen ist, indem das bei der Fällung mit Schwefelwasserstoff entstehende Schwefelzinn die geringe Menge brauner Substanz niederreifst, welche beim Kochen mit Salzsäure aus den Albuminoïden entsteht. Die Hornsubstanz (Horn, Haare) lieferte als Zerlegungsproducte : *Glutaminsäure, Asparaginsäure,*

(1) JB. f. 1877, 919. — (2) Pflüger's Arch. Physiol. **20**, 315. — (3) Daselbst **5**, 381. — (4) Daselbst **9**, 438. — (5) Daselbst **18**, 309. — (6) JB. f. 1875, 818. — (7) JB. f. 1877, 919. — (8) Wien. Acad. Ber. (2. Abth.) **80**, 101; Chem. Centr. 1879, 778, 792. — (9) JB. f. 1873, 835.

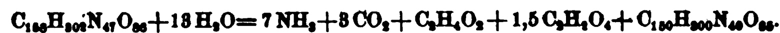
Leucin, *Tyrosin*, Ammoniak und Schwefelwasserstoff. Die Analyse gereinigter Hornspäne ergab im Mittel 50,86 Proc. Kohlenstoff, 6,94 Proc. Wasserstoff. An den Hornspänen wurde eine eigenthümliche Zersetzung (Fäulnifs?) beobachtet. Wenn dieselben in feuchter Luft aufbewahrt werden, so entwickeln sie fortwährend Schwefelwasserstoff und demgemäfs wird ihr Schwefelgehalt successive geringer, ihr Gewicht wird kleiner und die Gewichtsabnahme beträgt mehr, als dem entwickelten Schwefelwasserstoffe entspricht, so dafs bei dieser Zersetzung gewifs auch noch andere gasförmige Zersetzungsproducte entstehen. Bei Menschenhaaren verschiedener Färbung findet dieser Vorgang nicht statt. Aus Leim wurden bei der Zersetzung erhalten: Glutaminsäure, Leucin, *Glycocoll*, Ammoniak und Schwefelwasserstoff; Horbaczewski hebt ausdrücklich hervor, dafs es Ihm nicht gelang, unter den Zersetzungsproducten des Leims Asparaginsäure nachzuweisen, obwohl mehrere Versuche in dieser Richtung angestellt wurden. Gaehtgens (1) hatte bei der Zerlegung des Leims durch Schwefelsäure Asparaginsäure erhalten; Horbaczewski glaubt, dafs der Grund für diese Verschiedenheit der Resultate in der verschiedenen Dauer der Einwirkung der Säure zu suchen ist. Aus der Hornhautsubstanz resultirten als Zersetzungsproducte: Glutaminsäure, Leucin, Glycocoll, Spuren von Tyrosin, Ammoniak und Schwefelwasserstoff. Ob die geringe Menge des gefundenen Tyrosins auf Rechnung des *Chondrogens* zu schreiben ist, läfst Horbaczewski unentschieden, da es wohl auch möglich ist, dafs dieses Zersetzungsproduct von etwas in dem verarbeiteten Materiale vorhandenem Eiweifs herrührt.

A. Wanklyn und W. J. Cooper (2) haben bei der Oxydation von *Wolle*, die Sie in alkalischer Lösung mit Kaliumpermanganat behandelten, neben Oxalsäure zwei neue organische Säuren in den Oxydationsproducten aufgefunden, deren eine, die *Cyanpropionsäure*, Sie näher untersuchten. Diese Säure ist amorph, spröde, bei 100° erweichend, von strohgelber Farbe; sie

(1) JB. f. 1877, 922. — (2) Phil. Mag. [5] 7, 356.

löst sich leicht in Wasser und Alkohol, die Lösung schmeckt und reagirt sauer. Nach den Analysen kommt der bei 100° getrockneten Säure die Formel $(C_4H_5NO_2)_2$, $3\,H_2O$ zu, durch Erhitzen auf 140° geht sie in $C_4H_5NO_2$ über. Viele Salze dieser Säure sind in Wasser löslich, nur das Silber- Blei- und Eisenoxydsalz sind unlöslich; die Salze sind durchgehends wasserhaltig, mehrere von ihnen wurden untersucht. Das Kalisalz zersetzt sich bei 190°, es tritt Ammoniak auf und der Geruch nach organischen Cyaniden. Wird das Kalisalz unter Zusatz von Aetzkali erhitzt, so entweicht Aethylamin, im Rückstand bleibt neben Spuren von flüchtigen organischen Säuren hauptsächlich oxalsaures Salz. Die Reaction dürfte nach der folgenden Gleichung verlaufen : $C_4H_5NO_2 + 2\,KHO = C_2O_4K_2 + NC_2H_7$. Demgemäfs ist die Säure als *Isocyanpropionsäure* anzusehen.

A. Bleunard (1) hat nach dem Verfahren von Schützenberger *Hirschhorn* zerlegt, welches von mineralischen Substanzen und von Fett vorher befreit worden war. Die gereinigte Substanz ergab bei der Analyse im Mittel 44,97 Proc. Kohlenstoff, 7,15 Proc. Wasserstoff, 15,76 Proc. Stickstoff und 2,35 Proc. Asche. Auf Grund der untersuchten Zerlegungsproducte wird für die Zersetzung durch Baryt folgende Gleichung aufgestellt :



$$C_{183}H_{302}N_{47}O_{86} + 13\,H_2O = 7\,NH_3 + 3\,CO_2 + C_2H_4O_2 + 1{,}5\,C_2H_2O_4 + C_{150}H_{200}N_{40}O_{86}.$$

Diese Untersuchung ergiebt folgende Sätze : 1) Das Hirschhorn ist ein niederes Homologes des coagulirten Eieralbumins. 2) Das Hirschhorn enthält mehr Wasser, als das Eiweifs, es braucht daher zur Zersetzung weniger Wasser, als das letztere. 3) In den Zersetzungsproducten finden sich auf je 1 Mol. Kohlensäure oder Oxalsäure nahezu 2 Mol. Ammoniak.

R. Petri (2) hat die Zersetzung des *Chondrins* studirt, indem Er Knorpel von jungen Rindern mit 1procentiger Schwefelsäure kochte; es entstehen dabei 1) *syntonin*ähnliche Körper, 2) *Pepton*, 3) eine krystallisirbare, stickstoffhaltige, reducirende

(1) Compt. rend. 89, 953. — (2) Ber. 1879, 267.

Substanz, welche den Charakter einer mehrbasischen Säure hat, vielleicht ein Gemenge zweier einander ähnlicher Säuren ist. Die Lösung der letzten Substanz ist viskös, schäumt beim Schütteln, schmeckt und reagirt sauer, ist linksdrehend und wird durch Alkohol gefällt; die wässerige Lösung liefert beim langsamen Verdunsten Krystalle, beim Kochen mit kohlens. Kupfer zwei Kupfersalze. Die wässerige Lösung der reducirenden Substanz wird durch Goldchlorid, Bleiacetat, Alkohol gefällt, durch Platinchlorid, Quecksilbersalze, Silberlösung, Gerbsäure nicht gefällt.

J. Moleschott (1) hat den *Wassergehalt* von *menschlichen Horngeweben* in verschiedenen Jahreszeiten bestimmt. Im Mittel beträgt derselbe bei Haupt- und Barthaaren gegen 13 Proc., in Nägeln gegen 14 Proc. Hiervon werden etwa $^3/_4$ in einem Strome trockener Luft bei mittlerer Temperatur sehr langsam abgegeben, der Rest erst bei 110° bis 120°. Der Wassergehalt dieser Gewebe beträgt im Winter 11 bis 12, im Sommer 13 bis 15 Proc. Der Grund des im Sommer größeren Wassergehaltes ist weniger in atmosphärischen Verhältnissen zu suchen, als vielmehr darin, daſs die Hautthätigkeit im Sommer eine stärkere ist, wie denn auch im Sommer die Horngewebe stärker wachsen, als im Winter.

P. Tatarinoff (2) erhielt durch Einwirkung von Salzsäure und Zinnchlorür auf *Glutin Glycocoll* und *Leucin*; Asparaginsäure und Glutaminsäure konnte Er unter den Spaltungsproducten nicht nachweisen; durch Einwirkung von 0,2 procent. Salzsäure mit oder ohne Pepsin, sowie durch Erwärmen mit Wasser erhielt Er *Leimpepton*; im Magen erfolgt die Bildung von Leimpepton aus dem Glutin. Tatarinoff ist der Ansicht, daſs Glutin nicht im Stande sei, im Thierkörper Eiweiſs zu ersparen.

(1) Ber. 18[illegible] Zürich, Druck von Zürcher u. Furrer 1879.

Pflanzenchemie.

M. Micheli (1) hat eine Zusammenstellung der wichtigsten Arbeiten aus dem Gebiete der *Pflanzenphysiologie*, welche im Jahre 1878 erschienen sind, veröffentlicht.

J. Böhm (2) hat Untersuchungen über die *Function* der *vegetabilischen Gefäfse* ausgeführt.

Pringsheim (3) hat unter Anwendung einer neuen eigenthümlichen Methode im concentrirten Sonnenlichte Untersuchungen über *Lichtwirkung* und *Chlorophyllfunction* ausgeführt; aus den gewonnenen Resultaten haben sich folgende Gesichtspunkte ergeben : 1) Die Möglichkeit der Zerstörung des Chlorophylls in der lebenden Pflanze ist unzweideutig erwiesen, diese Zerstörung ist aber kein normaler, sondern ein pathologischer Vorgang. Die Pflanze kann den zerstörten Farbstoff nicht regeneriren und die Zerstörung selbst ist unabhängig von der Kohlensäureaufnahme, sie kann daher bei der Assimilation des Kohlenstoffs keine Rolle spielen. Hiermit fallen alle chemischen Theorieen, welche eine genetische Entstehung der Kohlehydrate aus dem Chlorophyll nachweisen wollen. Es ist ferner erwiesen, dafs die Zerstörung in allen Farben, im Roth, Gelb, Grün und Blau stattfindet und es zeigt sich, dafs keine bestimmte Beziehung zwischen den Maximis der Lichtabsorption im Chlorophyllfarbstoffe und der Farbe, die die Zerstörung hervorruft, vorhanden ist. 2) Für die Athmung ist nicht nur der Beweis beigebracht, der in voller Schärfe bisher fehlte, dafs die Sauerstoffaufnahme auch im directen Sonnenlichte stattfindet, ein Satz, der eigentlich bisher nur ein theoretisches Postulat war, sondern es ist zugleich gezeigt, dafs die Athmung mit der wachsenden Lichtintensität ungemein gesteigert wird. Es ist daher schon eine einfache Consequenz, wie auch das unmittelbar nachgewiesene Resultat der Versuche, dafs der Chlorophyllfarbstoff vermöge seiner starken

(1) Arch. ph. nat. [3] **2**, 175, 257. — (2) Botan. Zeitung 1879. — (3) Berl. Acad. Ber. 1879, 532.

Lichtabsorptionen die Athmungsgröfse herabsetzt, indem er den photochemisch wirksamsten Theil der Strahlung aufser Wirksamkeit setzt. Ferner sind die Stoffe unterschieden, welche bei der Athmung der Pflanzenzelle verbraucht werden und von einer Reihe bekannter Formbestandtheile derselben gezeigt, dafs sie hierbei unbetheiligt sind. 3) Für die tiefere Einsicht in den Assimilationsvorgang ist durch den Nachweis des *Hypochlorins*, eines bis dahin unbekannten, in allen Chlorophyllkörpern vorhandenen Körpers, aus welchem die Stärkeeinschlüsse derselben hervorgehen, das allgemeine primäre Assimilationsproduct der grünen Pflanzen aufgefunden. Es ist schon aus den mikrochemischen und morphologischen Eigenschaften dieses Körpers im höchsten Grade wahrscheinlich gemacht, dafs er entweder ein reiner Kohlenwasserstoff ist, oder doch in die Reihe jener sauerstoffarmen organischen Pflanzenbestandtheile gehört, welche weniger Sauerstoff enthalten, als die sogenannten Kohlehydrate. Hieraus erklärt sich wieder, wenn man die wahrscheinlichste Hypothese gelten läfst, dafs die Pflanze ihr erstes kohlenstoffhaltiges Material aus Kohlensäure und Wasser aufbaut, in naheliegender Weise, warum trotz der überaus gesteigerten Athmung im Lichte die Volumina der mit Luft erfüllten abgeschlossenen Räume, in welchen Pflanzen in der Sonne cultivirt werden, dennoch in ihrer Gröfse unverändert bleiben können. 4) Die Function der grünen Farbe der Gewächse endlich ist in einer, von den gegenwärtigen Vorstellungen weit abweichenden Weise auf ihre Bedeutung für die Sauerstoffathmung zurückgeführt. Es ist gezeigt, dafs das Chlorophyll als Regulator der Pflanzenathmung im Lichte durch seine starken Absorptionen der chemisch wirksamsten Strahlen die Athmungsgröfse der grünen Pflanzen im Licht unter die Assimilationsgröfse herabdrückt und so die Ansammlung der kohlenstoffhaltigen Producte und das Bestehen der Pflanze im Lichte ermöglicht. Durch diese Auslöschung der blauen Strahlen im Chlorophyll erklärt sich zugleich die beobachtete gröfsere Wirksamkeit der Strahlen mittlerer Brechung für die Sauerstoffentwicklung der Pflanze, sowie das scheinbare Zusammenfallen der Assimilationscurve der Pflanze mit der

Helligkeitscurve des menschlichen Auges. Unzweifelhaft liegt das Maximum der Assimilation für verschiedene Pflanzen an verschiedenen Stellen der wirksamen Strahlen mittlerer Brechung und hängt von der für die verschiedenen Pflanzen unbedingt verschiedenen Extinctionsgröfse der chemischen Strahlen im Chlorophyll ab. Ob die hier ausgesprochene Function des Chlorophylls auf die Beschränkung der Athmung die einzige ist, mufs später erörtert werden, unzweifelhaft ist, dafs sie bis jetzt die einzige thatsächlich erwiesene ist. Denn die einzige Stütze, welche man seit der Entdeckung der Sauerstoffabgabe der Pflanzen bis jetzt für eine directe Betheiligung des Chlorophylls an dem Vorgange der Kohlensäurezersetzung immer und immer wieder geltend gemacht hat, die Thatsache nämlich, dafs nur grüne Theile Sauerstoff entwickeln, findet in der Herabsetzung der Athmungsgröfse ihre ausreichende Erklärung. 5) Für eine Reihe von Pflanzenbestandtheilen, die in die Classe der ätherischen Oele und ihrer unmittelbaren Derivate gehören und die man bisher gewöhnt war, ausschliefslich für Producte einer retrograden Metamorphose zu erklären, ist eine allgemeine und unmittelbare Entstehung innerhalb der Grundsubstanz eines jeden Chlorophyllkornes nachgewiesen, deren weitere Verfolgung wichtige Aufklärungen über die Verbreitung und das Auftreten jener Körper verspricht.

R. Hunt (1) macht Seine Priorität geltend in Bezug auf Arbeiten, die seit 1840 publicirt wurden und den *Einflufs der Sonnenstrahlen auf die Vegetation* behandeln.

L. Grandeau (2) hat eine Abhandlung über den *Einflufs der atmosphärischen Elektricität auf die Ernährung der Pflanzen* veröffentlicht. Er zieht am Ende derselben folgende auch für den Ackerbau und die Forstcultur verwendbare Schlüsse : 1) Am einfachsten und besten werden die Pflanzen vor der Wirkung der atmosphärischen Elektricität geschützt unter einem weitmaschigen Drahtgitter oder unter einem Baume. Während auf

(1) Phil. Mag. [5] 8, 550. — (2) Ann. chim. phys. [5] 16, 145.

diese Weise die Pflanze und der Boden dem Einflusse der stets vorhandenen atmosphärischen Elektricität entrückt sind, können Luft, Feuchtigkeit, Regen und Licht ungehindert zu ihr gelangen. 2) Die Pflanzen, besonders die Bäume, nehmen die atmosphärische Elektricität auf und isoliren dadurch vollständig die unter ihnen befindlichen Pflanzen. 3) Ein Baum kann merklich über die Grenzen seiner Laubkrone hinaus isolirend wirken. 4) Eine dem Einflusse der atmosphärischen Elektricität entzogene Pflanze bleibt in ihrer Entwicklung zurück. Die Umwandlung des chlorophyllhaltigen Protoplasma in Zucker, Stärke u. s. w. scheint besonders durch die atmosphärische Elektricität beeinflufst zu werden. 5) Bei isolirten Pflanzen ist auch die Zahl der Blüthen und der Früchte bedeutend verringert. 6) Die atmosphärische Elektricität erhöht den Wassergehalt und erniedrigt den Aschengehalt der Pflanzen. 7) Die atmosphärische Elektricität scheint weder die directe Verbindung des Stickstoffs mit dem Sauerstoff der Luft, noch mit den organischen Substanzen des Bodens zu begünstigen, dagegen dürfte sie einen bemerkbaren Einflufs auf die Nitrification der stickstoffhaltigen Bodenbestandtheile ausüben. 8) Die atmosphärische Elektricität ist demgemäfs ein wichtiger Factor für die Pflanzenwelt und es mufs als solcher der elektrische Zustand der Atmosphäre in den Tropen für die dortige Vegetation angesehen werden. 9) Das Entziehen der atmosphärischen Elektricität durch einen grofsen Baum setzt die unter demselben befindliche Vegetation unter ungünstige Verhältnisse; diefs kommt besonders für die Vegetation unter den Bäumen der Wälder in Betracht. 10) Zu allen bekannten Wirkungen, welche die Beschattung durch hohe Bäume auf die unter diesen befindliche Vegetation ausübt, mufs nun auch die der Entziehung atmosphärischer Elektricität gezählt werden.

H. de Vries (1) hat die Permeabilität der *präcipitirten Membranen* von M. Traube untersucht und ist zu folgenden Resultaten gekommen : 1. Die präcipitirten Membranen sind wenig-

(1) Arch. néerland. **18**, 344.

stens für eine der membranogenen Substanzen permeabel. 2. Diese Membranen werden so lange dicker, als sie mit den beiden membranogenen Substanzen in Berührung sind. 3. Während dieser Verdickung verändern sich die physikalischen Eigenschaften der Membranen continuirlich.

J. Giglioli (1) macht Mittheilungen über die *Keimfähigkeit verschiedener Samen,* welche mehr oder weniger lange der Einwirkung von Gasen, Flüssigkeiten und Lösungen ausgesetzt waren.

J. B. Barnes (2) empfiehlt zur *Conservirung vegetabilischer Infusionen* den Zusatz einer geringen Menge von Chloroform; Er hofft, daſs man auf diese Weise auch Lösungen von citronensaurer Magnesia, Citronensaft u. s. w. werde conserviren können.

G. Dragendorff (3) hat einen Aufsatz veröffentlicht über die *Beziehungen zwischen chemischen Bestandtheilen und botanischen Eigenthümlichkeiten der Pflanzen.*

H. Pellet (4) hat Studien über die *Zusammensetzung* der *Pflanzen* besonders in Rücksicht auf ihren Gehalt an Stickstoff und an Mineralstoffen angestellt und ist zu folgenden Ergebnissen gekommen : 1. Bei normalen Pflanzen ändert sich der Gehalt an Stickstoff und organischer Substanz bezogen auf Trockensubstanz nur wenig. 2. Manche Pflanzen nehmen nur bestimmte Aschenbestandtheile auf mit Ausschluſs der andern, selbst wenn sie auf einem Boden cultivirt werden, der diese letzteren reichlich enthält. 3. Andere Pflanzen enthalten hauptsächlich Alkalisalze und vertragen ohne Schaden einen gewissen Austausch der Basen dieser Salze; dieser Austausch findet Aequivalent für Aequivalent statt. 4. Wenn diese äquivalente Vertretung jene Grenzen überschreitet, hinter welcher die Pflanze aufhört normal zu sein, so wird ein schlechtes Culturresultat erzielt. 5. Im Allgemeinen findet man für die ganze Pflanze ein nahezu constantes Verhältniſs zwischen mineralischen und stickstoffhaltigen Substanzen und einer speciell in gröſserer Menge vorhandenen

(1) Ber. 1879, 2369; Gazz. chim. ital. 9, 474. — (2) Monit. scientif. [3] 9, 685. — (3) Russ. Zeitschr. Pharm. 18, 417, 449, 481. — (4) Ann. chim. phys. [5] 17, 145.

Substanz, z. B. zwischen Zucker und Gesammtasche in der Rübe, zwischen Stärke und Gesammtasche im Getreide. 6. Die für 100 kg Zucker vorhandene Menge des Gesammtstickstoffs variirt mehr, als die Menge der mineralischen Stoffe. 7. Nebst den für die Bildung von 100 kg Zucker oder Amylum unbedingt nöthigen Mineralstoffen enthalten die Pflanzen stets eine gewisse Menge sogenannter accidenteller Stoffe, welche durch die Wurzeln aufgenommen werden und deren Menge nach der Beschaffenheit des Bodens, der Pflanze u. s. w. sich ändert. 8. Die Phosphorsäure spielt in der Vegetation eine besondere Rolle und kann nicht vertreten werden. Im Anschlusse an diese Untersuchungen wurden Analysen von *Fleischaschen* verschiedener Thiere ausgeführt, welche Folgendes ergaben : 1. Gleichen Phosphorsäuregehalt. 2. Substitution der Alkalien untereinander; diese Substitution findet nach Aequivalenten statt. 3. Junge Thiere enthalten mehr Natrium, als Kalium.

P. Fliche und L. Grandeau (1) haben Untersuchungen über Holzgewächse der *Papilionaceen* in Hinsicht auf die chemische Zusammensetzung und deren Aenderung durch die verschiedene Beschaffenheit des Bodens ausgeführt.

Church (2) hat Seine (3) Untersuchungen über den pflanzlichen *Albinismus* fortgesetzt. Er constatirt, daſs die weiſsen Blätter selbst im Sonnenlicht die Kohlensäure nicht zu zerlegen im Stande sind, daſs sie vielmehr Kohlensäure ausathmen, und daſs ferner ihre Transspiration viel geringer ist, als die der grünen Blätter. Die besten Resultate für solche Experimente liefern *Acer negundo, Stechpalme, Epheu* und *Alocasia macrorhiza.*

M. Schmöger (4) hat Untersuchungen über die Möglichkeit angestellt, die *Kohlensäure entbehrlich zu machen durch Darbietung von organischer Substanz für die Chlorophyll führende, weder als saprophytisch noch als parasitisch bekannte Pflanze.* Es wird gezeigt, daſs die von Stutzer (5) angewendete Me-

(1) [illegible] chim. phys. [illegible] — (2) Chem. News **40**, 260; Chem. Soc. [illegible] (3) JB. [illegible] — (4) Ber. 1879, 753. — (5) JB. f. 1[illegible]

thode, Pflanzen in kohlensäurefreier Atmosphäre zu ziehen und ihnen oxalsauren oder weinsauren Kalk zuzuführen, aus folgenden Gründen unzulässig ist : Weinsaurer Kalk sowohl als oxalsaurer Kalk erleiden durch Gährungsprocesse, welche von niederen Organismen eingeleitet werden, Zersetzungen, bei denen Kohlensäure gebildet wird. Versuche, welche ohne Gegenwart eines Kohlensäure absorbirenden Mittels angestellt sind, erscheinen demnach als ganz und gar nichts sagend, aber auch die Versuche, in denen ein Kohlensäure absorbirendes Mittel vorhanden war, lehren nichts, weil von dem constanten Kohlensäurestrome, der nothwendig bei den Pflänzchen vorbeistreichen mufs, um in die Kalilauge zu gelangen, von der Pflanze mehr aufgenommen wird, als sie während der Nacht wieder verathmet. Die Vegetationsversuche, wenn sie entscheidend werden sollten, müssen jedenfalls dahin abgeändert werden, dafs der obere Theil der Pflanze von der Wurzel abgeschlossen wird. Eine diese Bedingung erfüllende Versuchsreihe mit vier *Rapspflanzen* wurde angestellt, ohne dafs das Resultat mit einiger Entschiedenheit für die Richtigkeit von Stutzer's Folgerungen spräche. Diesen einen Versuch, der aufserdem zu ungünstiger Jahreszeit angestellt wurde, sieht Schmöger noch nicht als endgültigen negativen Beweis an.

O. Kellner (1) hat Untersuchungen über den *Gehalt der grünen Pflanzen an Eiweifsstoffen und Amiden* und über die *Umwandlungen der Salpetersäure und des Ammoniaks in der Pflanze* ausgeführt; aus diesen Untersuchungen geht hervor, dafs Stickstoffverbindungen, welche nicht den Proteïnsubstanzen zugerechnet werden dürfen, sondern zum überwiegenden Theile den Amidverbindungen (Amidosäuren und Säureamiden) angehören, in den Pflanzen allgemein verbreitet sind. Im Allgemeinen scheinen Pflanzen von kürzerer Lebensdauer, welche an einem bestimmten Zeitpunkt, gewöhnlich in der Blüthe, ihre Assimilationsthätigkeit im wesentlichen abgeschlossen haben, ihre Stickstoffverbindungen rasch in Eiweifs überzuführen. Bei den

(1) Chem. Centr. 1879, 744, 761.

grünen Gewächsen hingegen, die neben der Ausbildung von Blüthen und Früchten noch ihren vegetativen Apparat beständig vermehren, scheint der Uebergang der stickstoffhaltigen Verbindungen in Eiweifs weniger regelmäfsig zu erfolgen und erst dann abgeschlossen zu werden, wenn das Wachsthum gänzlich aufhört. Das Auftreten und Verschwinden der nicht zu den Proteïnstoffen gehörenden Stickstoffverbindungen im Pflanzenkörper dürfte in folgender Weise am natürlichsten zu erklären sein : 1. Zersetzung und Neubildung von Eiweifs erfolgen wahrscheinlich nicht an demselben Orte in der Pflanze, sondern wo die Athmung am intensivsten ist, findet Zersetzung, wo stickstofffreies Material angehäuft ist, findet Neubildung statt. Eine lebhaft athmende Pflanze müfste dann stets solche auf der Wanderung befindliche Producte der regressiven Stoffmetamorphose enthalten. 2. In den ersten Lebensperioden ist die Menge der lebensthätigen Zellen eine sehr beschränkte; steht nun die Menge des Protoplasmas in annähernd geradem Verhältnifs zur Zahl der lebensthätigen Zellen, so kann in den ersten Stadien der Vegetation nur eine sehr begrenzte Menge Stickstoff in Eiweifs gebunden in der Pflanze vorhanden sein; ferner ist die Verwendung stickstofffreien Materiales zum Aufbau junger Pflanzen bei der raschen Entfaltung von Stengeln und Blättern im Keimungsstadium wahrscheinlich von besonderer Nothwendigkeit. Es ist deshalb wohl sehr natürlich, wenn die Regeneration der stickstoffhaltigen Zersetzungsproducte in den Keimlingen eiweifsreicher Samen in sehr langsamer, mit der Ausbildung der Pflanze gleichen Schritt haltender Weise erfolgt. 3. Unter natürlichen Verhältnissen haben namentlich die mehrjährigen und überwinternden Pflanzen in einem Stadium, in welchem sie noch weniger assimiliren können, Gelegenheit zur Aufnahme der Salpetersäure und des Ammoniaks aus dem Boden; auch diese Stickstoffverbindungen dürften nur allmählich in Eiweifs übergeführt werden, namentlich da andere für die Eiweifsbildung resp. Wanderung wichtige Stoffe, wie Schwefelsäure und Phosphorsäure, den noch wenig entwickelten Wurzeln nicht so leicht zugänglich sind. Keimende Samen vermögen von

aufsen zugeführte Salpetersäure unter gesteigerter Athmung zu reduciren, wobei dann Amidosäuren gebildet werden. Nicht immer scheint indessen Salpetersäure resp. Ammoniak rasch umgewandelt zu werden, *Tabak*, *Rüben* und *Mais* scheinen sogar Salpetersäure nur schwer verarbeiten zu können; andererseits werden die organischen Stickstoffverbindungen nicht immer bis zur Zeit der Reife in Proteïnsubstanzen übergeführt und als solche in Samen oder den als Reservestoffbehälter functionirenden Wurzeln abgelagert, sondern gehen, nachdem sie vielleicht gewisse, noch nicht bekannte Umwandlungen erfahren haben, in Früchte und Knollen über; so wurden in den Futterrüben und Kartoffelknollen gröfsere Mengen von Amidverbindungen aufgefunden. In den Samenkörnern scheinen diese Amidverbindungen zurückzutreten und unter den nicht eiweifsartigen Verbindungen solche anderer Natur (Alkaloïde, Glycoside) zu überwiegen. Es ist klar, dafs die allgemeine Verbreitung von Stickstoffverbindungen nicht eiweifshaltiger Natur in den grünen Gewächsen von grofser Bedeutung ist für die Feststellung des Nährwerthes der Rauhfutterarten, für die Zusammensetzung der täglichen Rationen und für das Verhältnifs der Eiweifsstoffe zu den stickstofffreien Nährstoffen, welches für den jeweiligen Zweck der Ernährung eingehalten werden mufs.

A. Emmerling (1) hat den ersten Theil Seiner Studien über die *Eiweifsbildung in der Pflanze* veröffentlicht, welcher im wesentlichen die Resultate von Untersuchungen über die Vertheilung der stickstoffhaltigen Körper in der Pflanze während verschiedener Entwicklungsperioden enthält. Bezüglich der bei den Versuchen angewendeten Methode mufs auf das Original verwiesen werden, die erhaltenen Resultate lassen sich, wie folgt, zusammenfassen: Die aus dem Boden aufgenommene, in allen Theilen des Stengels und der Wurzel nachweisbare Salpetersäure verschwindet in den Blättern und anderen grünen oder in lebhaftem Wachsen begriffenen Pflanzentheilen (z. B. Hülsen, Früchte, Blüthen) rasch, so dafs sie an solchen Orten nur selten

(1) Landw. Vers.-Stat. 24, 113.

in Spuren nachzuweisen ist. Es wird demnach unzweifelhaft vorwiegend in den grünen Blättern die *Salpetersäure* zu stickstoffhaltigen organischen Verbindungen umgewandelt. Als Endproduct aus der Reihe dieser Umwandlungen ist zweifellos das Eiweifs zu betrachten, an dessen Bildung sich die geringen, aus dem Boden stammenden Mengen von Ammoniaksalzen nur in untergeordneter Weise betheiligen. Die erste Veränderung der salpeters. Salze in den Blättern besteht wahrscheinlich in der Zerlegung durch Pflanzensäuren und Abscheidung freier Salpetersäure. Die freie Salpetersäure ist sehr veränderlich und dürfte durch ihre Umwandlungen und Einwirkung auf stickstofffreie organische Substanzen zur Entstehung gewisser Stickstoffverbindungen führen. Hier besteht eine grofse Lücke in unserem Wissen, denn wir kennen weder die Reactionen, noch die dabei aus der Salpetersäure zunächst entstehenden Verbindungen. Die mit Sicherheit nachgewiesene Bildung von Amiden und deren eigenthümliche Vertheilung berechtigen noch nicht diese Gruppe von Verbindungen mit der synthetischen Neubildung des Eiweifses in Beziehung zu bringen. Diejenigen Pflanzentheile, welche in lebhaftem Wachsen und Vermehren ihrer Masse begriffen sind, sind reicher an Amid, als ältere, entwickeltere Theile. In allen lebhaft wachsenden Gebilden findet also scheinbar eine Anhäufung von Amiden statt. Die erste Anlage von Zellen in irgend einem Theil der Pflanze geschieht auf Kosten der in älteren Theilen bereits angehäuften Bildungselemente. Noch ehe der Verbrauch derselben seine Höhe erreicht hat, häuft sich das erforderliche Material in der Umgebung des Versuchsortes an; diefs gilt für Stärkemehl sowohl, als auch für Eiweifskörper. Da Amide an solchen Zellbildungsstätten sich anhäufen, so ist es wahrscheinlich, dafs sie zu dem Vorgang der Protoplasmabildung junger Zellen in naher Beziehung stehen. Dafs das Amid die Rolle eines Nährstoffes für junge Zellen spielt, dafür spricht sein reichliches Auftreten in Blüthen und Knospen und man kann die Vorgänge hier mit denen bei der Keimung vergleichen und die Vorstellungen, zu denen die neueren Untersuchungen über Keimung

geführt haben, auch hier verwerthen; demnach würde das in den Blättern erzeugte Proteïn, indem es als Reservestoff fungirt, den Orten der Neubildung von Zellen zugeleitet werden, es kann hier oder schon während der Wanderung unter Bildung von Amiden theilweise zerfallen und es kann sich dann in der jungen Zelle auf Kosten dieser Amide wieder Eiweifs bilden. Das Vorkommen der Amide in entwickelten Pflanzen wäre dann als eine die Wanderung und Rückbildung des bereits vorhandenen Proteïns begleitende Erscheinung anzusehen; ob dasselbe in einer Beziehung steht zur wahren Neuerzeugung von Eiweifs, bleibt noch ungewifs.

E. Schulze und J. Barbieri (1) haben nunmehr die Ergebnisse Ihrer (2) Untersuchungen über *Eiweifszersetzung in Kürbiskeimlingen* ausführlich veröffentlicht; Sie haben an stickstoffhaltigen Zersetzungsproducten *Ammoniak, Glutamin, Asparagin, Tyrosin und Leucin* gefunden; nach den möglichst sorgfältigen quantitativen Bestimmungen dieser Zersetzungsproducte ergiebt sich, dafs dieselben bei der Zersetzung des Eiweifses während der Keimung in wesentlich anderen Mengen entstehen, als wenn man dasselbe Eiweifs durch Kochen mit Salzsäure zerlegt.

Ch. Contejean (3) erklärt das *Vorkommen von Kalkpflanzen neben Kieselpflanzen* auf granitischem Boden einfach dadurch, dafs die Granite immerhin noch so viel Kalk enthalten, als die Kalkpflanzen brauchen und andererseits doch nicht soviel, dafs durch den Kalkgehalt die Kieselpflanzen geschädigt würden.

Ch. A. Cameron (4) hat durch einen Culturversuch, bei dem Er Pflanzen mit einer Auflösung von selens. Kalium versah, festgestellt, dafs die *Aufnahme der Selensäure* durch die Pflanze erfolgt und dafs das selens. Salz der Pflanze keinen Schaden zufügt.

(1) J. pr. Chem. [2] **20**, 385. — (2) JB. f. 1877, 928; f. 1878, 946. — (3) Compt. rend. **88**, 872. — (4) Chem. News **39**, 243.

F. Mach (1) gelangt durch umfassende Untersuchungen über die Vorgänge beim *Reifen der Früchte* zu folgenden Schlufsfolgerungen : A. Reifen der Früchte. 1. Das absolute Gewicht nimmt bei der Reife von Aepfeln und Birnen fortwährend zu, bei den Aepfeln anfangs schneller, als bei den Birnen, während bei den Trauben nach Eintritt der Färbung und des Weichwerdens der Beeren ein gewisser Stillstand, mindestens eine langsamere Gewichtszunahme stattfindet. 2. Der Trockengehalt ist bei den Aepfeln anfangs am gröfsten und sinkt dann ununterbrochen, während er bei den Birnen anfangs steigt, ein gewisses Maximum erreicht, was sich durch ein Steinigwerden der Früchte charakterisirt und dann wieder bis zu Ende fällt. Der in Wasser unlösliche Rückstand (zum gröfsten Theil Rohfaser) steigt und sinkt analog der Trockensubstanz im Ganzen. Gegen Ende der Reife nimmt er nicht nur relativ, sondern auch absolut ab. Der Wassergehalt der Blätter ist anfangs am gröfsten und sinkt später bedeutend herab. 3. Der Aschengehalt sinkt bei Birnen und Aepfeln fortwährend, der absolute Aschengehalt aber, d. h. der Aschengehalt einer bestimmten Anzahl Früchte, nimmt fortwährend, wenn auch gegen Ende nur langsam, zu. Der Aschengehalt der Blätter von Aepfel- und Birnbäumen ist gröfser, als jener der Früchte und nimmt während der Reife im Gegensatz zu den Früchten zu. 4. Der Säuregehalt der Früchte. Bringt man den Gerbsäuregehalt der Früchte von der Gesammtsäure, Aepfelsäure oder Weinsäure entsprechend in Abzug, so findet man bei Aepfeln, Birnen und Trauben, dafs, während der anfänglich hohe Gerbsäuregehalt stetig abnimmt und zum Schlusse vollkommen verschwindet, die übrige Säure wenigstens bis zu einer gewissen Periode steigt, um dann gegen die Reife zu mehr oder weniger zurückzugehen. Bei Aepfeln und Birnen ist dieses Zurückgehen aber blofs ein relatives, während bei den Trauben sogar ein absolutes Verschwinden von freier Säure beobachtet wurde.

(1) Dingl. pol. J. **228**, 167.

Dieses verschiedene Verhalten der Trauben könnte vielleicht darin seinen Grund haben, dafs bei dem durch Neubauer festgestellten absoluten Zunehmen des Kali's im Traubensafte gröfsere Mengen Weinsäure als Weinstein unlöslich werden und dann bei der blofsen Mostuntersuchung nicht in Betracht kommen. Ganz aufserordentlich grofs ist der anfängliche Gerbsäuregehalt bei Birnen, bedeutend geringer bei Aepfeln. Derselbe Unterschied zeigt sich zwischen den Blättern der Aepfel- und Birnbäume. Auch die übrigen Früchte zeigen durchaus ein anfängliches Steigen und gegen die Reife hin relative Abnahme an Gesammtsäure. 5. Der Gesammtzuckergehalt steigt bei allen Früchten constant während der ganzen Reifezeit. Bei den Trauben beginnt eine rasche Zunahme des Zuckergehaltes erst mit eintretender Färbung, von welchem Augenblicke an die Beeren in eine ganz andere Entwicklungsperiode zu treten scheinen. Vorher enthalten die Beeren nicht mehr, ja selbst weniger Zucker als die Blätter. Sehr ähnlich zeigte sich hinsichtlich des Zuckers die Entwicklung der Maulbeere. Auch bei Aepfeln und Birnen ist zu Beginn ihrer Entwicklung der Zuckergehalt geringer, als in den Blättern, in welch' letzteren der Zucker gegen die Reife der Früchte zu fast vollkommen verschwindet. — Gehalt der Früchte an Dextrose und Levulose. Während sich der Traubensaft bis zu eintretender Färbung rechtsdrehend zeigte und bis zur vollen Reife der Gehalt an Dextrose in demselben stets gröfser war, als jener an Levulose, konnte Mach hingegen bei Aepfeln und Birnen, sowie den anderen untersuchten Früchten ein derartiges Ueberwiegen der Dextrose nie beobachten. Bei Aepfeln und Birnen fand Rechtsdrehung nur bei der ersten Untersuchung statt, welcher die kaum verblühten Fruchtknoten unterworfen wurden. Zur Zeit der Baumreife finden wir bei den Aepfeln, besonders aber bei den Birnen bedeutendes Vorherrschen der Levulose. Das Vorwiegen der Levulose ist aber durchaus nicht durch ein entsprechendes Verschwinden der Dextrose bedingt, deren Gehalt ebenfalls bis zur Reife absolut zunimmt. Gleich den Früchten unterscheiden sich auch die Rebenblätter von jenen der Aepfel- und Birn-

bäume dadurch, dafs der Zucker der ersteren lange Zeit eine Rechtsdrehung des wässerigen Auszuges derselben bedingt, während der Zucker der Birn- und Aepfelbaumblätter sich stets linksdrehend zeigte. Im Allgemeinen ist der Zuckergehalt der Blätter gröfser, als jener der Frucht- und besonders der Blattstiele. Bei den Maulbeeren, Erdbeeren und Kirschen finden wir während der ganzen Entwicklung ziemlich gleiche Mengen von rechts und links drehendem Zucker vor, bei den Johannisbeeren scheint letzterer zu überwiegen. 6. Finden wir nun auch im Allgemeinen, dafs gegen die Reife der Früchte mehrere Bestandtheile, wie Säure, Asche u. s. w. sich relativ vermindern, so findet doch bei keinem derselben, mit Ausnahme des in Wasser unlöslichen Rückstandes (Rohfaser, Pectin u. s. w.), ein absolutes Verschwinden statt; wir müssen daher annehmen, dafs, so lange die Entwicklung der Früchte im Zusammenhang mit der Mutterpflanze überhaupt fortdauert, die Vermehrung der einzelnen Bestandtheile derselben nur durch beständigen Hinzutritt neuer Substanzen aus den vegetativen Organen der Pflanzen erklärt werden kann. (Während bei 100 Aepfeln der in Wasser unlösliche Rückstand vom 22. Juli bis 9. October blofs um 55 g abnahm, stieg inzwischen der Zuckergehalt um 714 g). B. Veränderungen der Früchte beim Liegen. 1. Bei der Nachreife der Früchte (Traube, Kernfrüchte, Erdbeere, Johannisbeere) findet nie eine absolute Zunahme oder Neubildung irgend eines Bestandtheiles, vor allem auch nicht des Zuckers statt. Mit der Trennung der Frucht von der Mutterpflanze beginnt vielmehr deren mehr oder weniger rasche Zerstörung, in Folge welcher sämmtliche organische Bestandtheile derselben sich nach und nach absolut vermindern. 2. Da die Zerstörung der einzelnen Bestandtheile der Früchte in sehr ungleicher Weise stattfindet, so ist es natürlich, dafs der Gehalt an einzelnen derselben beim Liegen der Früchte relativ zunehmen kann. 3. Im Allgemeinen ist die absolute Abnahme des Zuckers in den Früchten viel geringer, als jene der Säuren und des in Wasser unlöslichen Rückstandes. [illegible] auffallend zeigt sich diefs bei den Kernfrüchten, [illegible] dessen beim Nachreifen an Zucker

zuzunehmen scheinen, während die Gehalte an Säure und in Wasser unlöslichem Rückstand (meist Rohfaser und Pectin) hingegen nicht nur absolut, sondern auch relativ wesentlich abnehmen. Bei der Nachreife der Trauben ist der Wasserverlust ein bedeutend gröfserer, als bei den Kernfrüchten, wo Wasser und Trockensubstanz ziemlich gleichmäfsig zurückgehen; es ist daher erklärlich, wenn bei den stark einschrumpfenden Trauben auch die Säure und der unlösliche Rückstand relativ zunehmen. Zum Theil mag dieses geringe Zurückgehen der Säure in den reifen Trauben im Verhältnifs zu den Kernfrüchten wohl auch durch die verschiedene Art der Säure dieser Früchte bedingt sein. 4. Bei der Nachreife der Früchte finden wir stets ein Vortreten des Linkszuckers gegenüber der Dextrose. Es ist diefs aber nicht durch eine leichtere Zerstörbarkeit der Dextrose gegenüber der Levulose bedingt, sondern es scheint, dafs eine directe Umwandlung einer Zuckerart in die andere stattfindet. 5. Je unentwickelter, je unreifer die Früchte (besonders Trauben) von der Mutterpflanze entnommen wurden, desto gröfser zeigten sich die Verluste, welche dieselben bei der Nachreife erlitten. 6. Das Reifen und Süfswerden der Früchte beim Liegen ist demnach nicht etwa durch Neubildung von Zucker bedingt, es begründet sich vielmehr durch die unverhältnifsmäfsig grofse Abnahme der Säure und der in Wasser nicht löslichen Substanzen, wie durch die Umwandlung des weniger süfsen Rechtszuckers in die süfsere Levulose.

Anloing (1) hat die *Wirkung von Chloroform, Aether und Chloral* auf die *Sinnpflanze (Mimosa)* studirt. Das Chloral wurde in Wasser gelöst, Chloroform und Aether durch Schütteln mit Wasser innig gemengt und mit diesen Flüssigkeiten wurde der Boden begossen, in dem die Pflanzen vegetirten. Das Chloral wirkte auf die Mimosa nicht anästhesirend, Chloroform und Aether dagegen wirken auf diese Pflanze ganz ähnlich, wie auf Thiere und es ist einerlei, ob sie durch die Blätter oder Wur-

(1) Compt. rend. 89, 442.

zeln aufgenommen werden. Bei Gelegenheit dieser Versuche konnte auch die Geschwindigkeit des Saftstromes in den Organen der Mimosa ermittelt werden.

Th. Thomsen (1) hat nach einer Methode, welche der von Poumarède und Figuier (2) ähnlich ist, eine *Untersuchung des Holzes* begonnen. Er findet in den verschiedenen Holzarten eine durch Natronlauge extrahirbare und aus der gewonnenen alkalischen Lösung sowohl durch Neutralisation, als auch durch Zusatz von Alkohol fällbare Substanz von der Zusammensetzung $C_6H_{10}O_5$, die Er *Holzgummi* nennt. Der Gehalt verschiedener Holzarten an Holzgummi ist sehr verschieden, während die Birke sehr viel davon enthält, kommen im Fichten- und Tannenholze nur geringe Mengen vor. Die Holzpartieen in der Nähe der Axe des Stammes enthalten mehr Holzgummi, als jene, die nahe der Peripherie liegen. Das Holzgummi ist ein Bestandtheil der sogenannten incrustirenden Substanz, die kein homogener Körper ist. Der nach Extraction mit Natronlauge bleibende Holzrest ergab bei der Analyse 47,3 bis 48,1 Proc. Kohlenstoff und 5,9 bis 6,1 Proc. Wasserstoff. Dieser Holzrest besteht ungefähr zur Hälfte aus Cellulose, die andere Hälfte repräsentirt einen oder mehrere Bestandtheile der incrustirenden Substanz, die durch ihre Zusammensetzung zu der bekannten Thatsache beitragen, dafs das Holz mehr Kohlenstoff enthält, als die Cellulose. Die Darstellung des Holzgummi's erfolgt am besten aus Sägespänen von Buchenholz oder Birkenholz; diese Sägespäne werden mit Ammoniakwasser digerirt, hierauf mit reinem Wasser gut ausgewaschen, um färbende Substanzen zu entfernen, dann mit Natronlauge vom spec. Gewicht 1,07 24 Stunden lang in Berührung gelassen; aus der alkalischen Lösung fällt man das Holzgummi durch Zusatz des doppelten Volumens Alkohol und reinigt es durch Auswaschen mit Alkohol und dann mit Aether. Die Aschenbestandtheile kann man durch Behandeln mit Salzsäure entfernen, die asche-

(1) J. pr. Chem. [2] 19, 146. — (2) JB. f. 1847 u. 1848, 795.

freien Präparate unterscheiden sich aber in ihrem Verhalten von den aschehaltigen, die Thomsen als *Gummate* bezeichnet. Reines Holzgummi wird von kaltem Wasser nicht gelöst, kochendes Wasser giebt eine klare Lösung, die beim Erkalten opalisirt, durch Zusatz von Natronlauge sich aber klärt; die Gummate geben auch in der Kälte klare Lösungen, die auf Säurezusatz opalisiren. Das trockene Holzgummi braucht viel kochendes Wasser zur Lösung, die Lösung hinterläſst beim Eindampfen einen durchsichtigen, gummiartigen Rückstand. Alkohol löst das Holzgummi nicht, er fällt dasselbe aus wässeriger Lösung besonders leicht bei Anwesenheit von Salzsäure, Natronlauge, Kochsalz u. dgl. Natronlauge löst Holzgummi bei gewöhnlicher Temperatur, Ammoniak, Kalkwasser, Barytwasser und verdünnte Säuren scheinen das Holzgummi in der Kälte nicht anzugreifen, beim Kochen lösen sie es zum Theil in verändertem Zustande; durch Kochen mit verdünnten Säuren entsteht eine, alkalische Kupferoxydlösung stark reducirende, aber nicht gährungsfähige Substanz. Neutrales und basisches Bleiacetat fällen die Gummate weiſs, schwefels. Kupfer und Aetznatron geben einen hellblauen Niederschlag, der sich beim Kochen nicht ändert, in groſser Wassermenge aber löslich ist. Jodtinctur giebt keine charakteristische Farbenreaction. Eine mit Natronlauge geklärte Lösung des Holzgummis erwies sich optisch activ und zwar stark linksdrehend. Thomsen ist der Ansicht, daſs das Holzgummi von Scheibler's (1) *Arabinsäure* verschieden ist.

A. R. Leeds (2) hat die *Einwirkung des Ozons* auf die *Farben der Blätter und Blüthen* verschiedener Pflanzen studirt; Er fand, daſs die Farben der Blätter und Blüthen aller zu den Versuchen verwendeten Pflanzen durch das Ozon vollständig zerstört werden, daſs aber eine bedeutende Menge desselben dazu erforderlich sei.

G. Bellucci (3) theilt neuerdings (4) einige Versuche mit

(1) JB. f. 1873, 829. — (2) Chem. News 40, 86. — (3) Ber. 1879, 136. — (4) Vgl. JB. f. 1878, 948.

über den Nachweis des *Wasserstoffsuperoxyds in Pflanzensäften* in Rücksicht auf eine Arbeit von J. Clermont (1). Er weist zunächst nach, dafs die an und für sich vortreffliche Schönbein'sche Reaction mit Eisenvitriol, Jodkalium und Stärkemehl nicht anwendbar sei, sofern Gerbstoff und der im Zellsafte gelöste Sauerstoff ähnliche Reactionen geben können, diefs sei bei Clermont's Versuchen thatsächlich der Fall gewesen. Zur Entdeckung von Wasserstoffsuperoxyd sei die Chromsäurereaction die allein brauchbare und es sei zweckmäfsig, den Saft vorher durch Schütteln mit Aether vom Chlorophyll zu befreien. Mit den Säften von 200 Pflanzen erhielt Bellucci die Chromsäurereaction nicht, aber sie trat unfehlbar ein, wenn bei der Gegenprobe einige Cubikcentimeter einer 5 procentigen Lösung von Wasserstoffsuperoxyd zugesetzt wurden. Ist diese Lösung neutral, so wird das Wasserstoffsuperoxyd innerhalb einiger Stunden zersetzt, enthält sie aber $^{1}/_{500}$ Schwefelsäure, so ist nach mehreren Stunden, ja selbst Tagen noch Wasserstoffsuperoxyd nachweisbar. Wasserstoffsuperoxyd ist demnach in den Pflanzensäften nicht enthalten.

F. Nobbe, H. Hänlein und C. Councler (2) haben in den *Parenchymzellen* des Mesophylls von *Robinia pseudoacacia* und *Soja hispida* ziemlich stark lichtbrechende, rundliche, oder ellipsoidische bis eiförmige Gebilde beobachtet, die aller Wahrscheinlichkeit nach aus *zweibasisch phosphorsaurem Kalk* bestehen.

F. Hoppe-Seyler (3) hat Untersuchungen über das *Chlorophyll der Pflanzen* ausgeführt und die bisher erhaltenen Resultate veröffentlicht. Frische Grasblätter wurden durch wiederholte Extraction mit Aether erschöpft, hierauf wurden sie mit kochendem absoluten Alkohol extrahirt; beim Erkalten der alkoholischen Lösung schieden sich feine rothe verzogen rechtwinklige Krystallblättchen aus, roth im durchfallenden, grünlich

(1) JB. f. 1875, 156. — (2) Landw. Vers.-Stat. 23, 471. — (3) Ber. 1879, 1555; Zeitschr. physiol. Chem. 3, 339.

bis weiſs-silberglänzend im auffallenden Lichte, schwer löslich in heiſsem Alkohol, sowie mit gelber Farbe in Aether. Diese Krystalle sind offenbar identisch mit Bougarel's *Erythrophyll*. Die von den Krystallen getrennte Flüssigkeit wurde bei mäſsiger Wärme verdunstet, dem Rückstande durch Wasser Salze und Zucker entzogen, worauf er in Aether gelöst wurde. Die beim Verdunsten des Aethers sich ausscheidenden Körner werden mit kaltem Alkohol gewaschen, in heiſsem Alkohol gelöst; das beim Erkalten sich ausscheidende wird wieder mit kaltem Alkohol gewaschen und dann in Aether gelöst; beim Verdunsten dieser ätherischen Lösung erhält man reinere Krystalle, die durch Wiederholen der zuletzt angeführten Operationen noch weiter gereinigt werden können. Die so gewonnene Substanz, welche zweifellos zum Chlorophyll in naher Beziehung steht, nennt Hoppe-Seyler *Chlorophyllan*. Das Chlorophyllan krystallisirt in kleinen der Palmitinsäure ähnlichen, sichelförmig gebogenen, spitzwinkligen Täfelchen, die oft rosettenförmig oder radial nach allen Richtungen um einen Punkt gestellt sind; sie sind im auffallenden Lichte schwärzlichgrün sammtartig, mit etwas Metallglanz, im durchfallenden Lichte braun; die Substanz besitzt die Consistenz von Bienenwachs und klebt an Glas oder Metall leicht fest. Die bei gewöhnlicher Temperatur über Schwefelsäure gut getrocknete Verbindung verliert beim Erhitzen bis 110° nichts mehr von ihrem Gewichte. Das Chlorophyllan löst sich schwer in kaltem, leichter in heiſsem Alkohol, leicht in Aether, Benzol, Chloroform, Petroläther. Die Lösung in Aether läſst bei 3,5 cm dicker Schicht spectroskopisch die charakteristische Absorption im Roth zwischen den Linien B und C noch wohl erkennen, wenn dieselbe nur 1 mg Farbstoff im Liter enthält. Die Lösungen zeigen die bekannte Fluorescenz alkoholischer oder ätherischer Auszüge grüner Pflanzen, sie haben aber im durchfallenden Lichte nicht die schöne blaugrüne Farbe frischer Pflanzenauszüge, sondern eine weniger reine, olivengrüne; bei der spectroskopischen Untersuchung zeigen Chlorophyllanlösungen die Absorptionsbänder zwischen D und F viel dunkler und breiter, als frische Pflanzenauszüge, in denen sie nur wenig angedeutet

sind, aber beim Stehen im Sonnenlicht bald mit grofser Intensität auftreten. Diesen Andeutungen zufolge existirt wohl das Chlorophyllan in den Pflanzen nicht, sondern entsteht erst bei der angegebenen Behandlung. Bei der Analyse wurden folgende Mittelwerthe erhalten :

C	H	N	P	Mg	O	
73,345	9,725	5,685	1,38	0,34	9,525	Proc.

Der Phosphor- und Magnesiumgehalt des Chlorophyllans sind nicht durch eine einfache Verunreinigung mit Lecithin und Magnesiasalz bedingt.

A. Gautier (1) hat schon im Jahre 1877 *krystallisirtes Chlorophyll* dargestellt, der Pariser chemischen Gesellschaft in der Sitzung vom 20. Juli 1877 darüber Bericht erstattet und das Präparat in der Pariser Ausstellung ausgestellt. Sein Verfahren ist folgendes : Spinat- oder Kressenblätter werden unter Zusatz von etwas Soda zerstofsen und der Brei ausgeprefst, der Prefsrückstand wird bei 55° mit Alkohol extrahirt, ausgeprefst und die Prefskuchen nun mit Alkohol bei 83° extrahirt; es löst sich dann Chlorophyll, Wachs, Fett und Farbstoffe. Die filtrirte Flüssigkeit läfst man mehrere Tage mit gereinigter Thierkohle in Berührung, welche den grünen Farbstoff allmählich aufnimmt, während alles fremde gelöst bleibt. Die Thierkohle giebt dann bei 65° an Alkohol einen gelben krystallisirbaren Farbstoff ab und behält nur das Chlorophyll zurück, das ihr mittelst wasserfreien Aethers oder Petroleumäthers entzogen werden kann; diese Lösungsmittel färben sich dabei dunkelgrün und wenn die Lösungen im Finstern langsam verdunsten, so bleibt das Chlorophyll in kleinen, nadelförmigen Krystallen zurück, welche am Lichte allmählich ihre Färbung ändern. Gautier hebt die Analogie in dem Verhalten des Chlorophylls und des Bilirubins hervor, welche sich auf Lösungsverhältnisse, Bildung von Verbindungen und Zersetzungen erstreckt. Das krystallisirte Chlorophyll ist absolut eisenfrei. Gautier ist der Ansicht, dafs Sein

(1) Compt. rend. 89, 861; Bull. soc. chim. [2] 28, 499.

krystallisirtes Chlorophyll und Hoppe-Seyler's *Chlorophyllan* identisch sind, da auch die Ergebnisse der Elementaranalyse ziemlich gut übereinstimmen. Er macht schliefslich darauf aufmerksam, dafs Er sein krystallisirtes Chlorophyll zwei Jahre früher dargestellt hat, als Hoppe-Seyler das Chlorophyllan. Trecul (1) erinnert daran, dafs Er schon im Jahre 1865 die Bildung von krystallisirtem Chlorophyll in der Rinde von Lactuca altissima beschrieben habe. Chevreul (2) wirft die Frage auf, ob das Chlorophyll ein lebendes Organ ist, oder einfach ein Product des Pflanzenorganismus. Gautier (3) entschuldigt sich Trecul gegenüber, dafs Ihm dessen Arbeit über das mikroskopisch gefundene Chlorophyll unbekannt geblieben sei, übrigens hätten auch andere Forscher, die nach Trecul über Chlorophyll arbeiteten, seiner Arbeit nicht Erwähnung gethan. Chevreul gegenüber bemerkt Er, dafs die gestellte Frage dermalen noch kaum sicher zu beantworten sein dürfte, Er sei der Ansicht, dafs dem Chlorophyll nicht die allgemein vindicirte Eigenschaft, die Kohlensäure zu zersetzen, zukomme, sondern eine secundäre Rolle rein physikalischer, resp. optischer Natur.

A. Hilger (4) theilt die Resultate einer Untersuchung von *Farbstoffen* der *Caryophyllinen* mit, die H. Bischoff ausgeführt hat. Es wurden untersucht die Farbstoffe von *Chenopodium Quinona, Beta vulgaris* var. *rubra, Amaranthus caudatus, Amaranthus salicifolius, Phytolacca decandra, Portulaca, Rumex acetosa* und *Polygonum Fagopyrum*. Die Lösungen dieser Farbstoffe stimmen sowohl, was ihr Absorptionsspectrum anbelangt, als auch in ihrem Verhalten gegen Reagentien überein. Der reine unveränderte Farbstoff giebt zwei charakteristische Streifen im Grün des Spectrums, durch Alkali wird der Farbstoff verändert, die beiden Absorptionsstreifen verschwinden und es wird eine continuirliche Absorption veranlafst. Durch Reagentien erfährt die alkoholische Lösung des Farbstoffes folgende Ver-

(1) Compt. rend. **89**, 833, 972. — (2) Daselbst **89**, 917. — (3) Daselbst **89**, 989. — (4) Landw. Vers.-Stat. **23**, 456.

änderungen : Aetzkali verursacht eine blafsgelbe Färbung, bei raschem Säurezusatz wird die ursprüngliche Färbung wieder hergestellt, hat das Alkali aber längere Zeit gewirkt, so kommt die ursprüngliche Farbe nach Säurezusatz nicht mehr zum Vorschein. Natriumcarbonat verändert die Farbe zu violett, Zink und Salzsäure entfärbt alsbald, Bleiacetat fällt den Farbstoff, Thonerdehydrat und Zinnoxydhydrat geben prachtvolle violette Lackfarben. Charakteristisch ist das Verhalten gegen Alkalien, durch welche andere rothe, violettrothe und violette Farbstoffe, wie die der Trauben, Heidelbeeren, Malve, Flieder u. s. w. nicht direct entfärbt werden, sondern zuerst in verschiedene Nuancirungen, violett, blau, grün u. s. w. übergehen. Durch Zerlegen der Bleiverbindung des Farbstoffes mit Schwefelsäure in Alkohol und wiederholtes Reinigen wurde ein schwarzvioletter Körper erhalten, der beim Behandeln mit Alkohol einen hellroth gefärbten unlöslichen Antheil hinterliefs, dessen wässerige Lösung nur eine Verdunklung des blauen und violetten Theiles des Spectrums zeigte, während der Alkohol unter violetter Färbung den Farbstoff aufnahm, der die charakteristischen zwei Streifen im Grün zeigt; dieser Farbstoff ist stickstoffhaltig, in Aether und ätherischen Oelen unlöslich. Das chemische Verhalten dieses Farbstoffes erinnert an die Anilinfarbstoffe.

A. P. N. Franchimont (1) theilt eine von Sicherer ausgeführte Untersuchung des *Farbstoffes* aus dem *Sandel- und Caliaturholze* mit. Die geraspelten Hölzer wurden mit siedendem Alkohol ausgezogen, die eingeengte Flüssigkeit mit Wasser gefällt und wiederholt damit ausgekocht; der Niederschlag wurde in kaltem Alkohol gelöst, die Lösung mit essigs. Blei gefällt, der Niederschlag mit Alkohol ausgekocht, in kaltem Alkohol suspendirt und mit Schwefelsäure zerlegt, das alkoholische Filtrat wurde mit Wasser gefällt und der Niederschlag mit verdünnter Salzsäure ausgekocht; zuletzt wurde der Farbstoff in heifsem Alkohol gelöst, es wurde so viel Wasser zugefügt, dafs die Flüssigkeit

(1) Ber. 1879, 14.

eben klar blieb und erkalten gelassen; er schied sich vollkommen aschefrei, nicht krystallisirt aus. Der Farbstoff schmilzt bei 104 bis 105°, löst sich leicht in Alkohol, Essigsäure, ätzenden und kohlens. Alkalien und wird aus beiden letzteren Lösungen durch Salzsäure, nicht aber durch Kohlensäure gefällt; in Aether ist er schwer, in Chloroform und Schwefelkohlenstoff unlöslich. Die Elementaranalyse führt zu der Formel $C_{17}H_{16}O_6$. Beim Schmelzen mit Aetzkali gab der Farbstoff eine geringe Menge eines sehr flüchtigen Körpers mit dem Geruche des Rosenholzes, Essigsäure, Resorcin und wahrscheinlich Protocatechusäure und Pyrocatechin. Einwirkung von concentrirter Salzsäure bis 200° erzeugte Methylchlorid, einen in Alkohol unlöslichen, zur weiteren Untersuchung nicht geeigneten Körper und einen in Alkohol löslichen Farbstoff von der Zusammensetzung $C_8H_{10}O_5$. Aus der verwendeten Salzsäure konnte durch Destillation ein Körper erhalten werden, der mit Brom eine bei 81° schmelzende Verbindung gab. Salpetersäure erzeugte aus dem Farbstoffe Oxalsäure und Pikrinsäure oder Styphninsäure. Kaliumpermanganat erzeugte Oxalsäure, Essigsäure und eine nach Vanille riechende Substanz. Durch Erhitzen mit Jodwasserstoff und rothem Phosphor entstand Jodmethyl und ein nach aromatischen Kohlenwasserstoffen riechendes Oel. Essigsäureanhydrid erzeugt bei 200° ein Acetylderivat. Diese Resultate erlauben zwar noch keinen bestimmten Schlufs über die Constitution des Farbstoffes, bestätigen aber die Beziehungen dieses Körpers zu den aromatischen Stoffen, besonders zu Protocatechusäure.

T. L. Phipson (1) hat aus *Palmella cruenta* einen *rothen Farbstoff* extrahirt, den Er *Palmellin* nennt. Dieses zeigt in seinen Eigenschaften eine gewisse Aehnlichkeit mit dem Hämoglobin. Das Palmellin ist löslich in Wasser, unlöslich in Alkohol, Aether, Schwefelkohlenstoff, Benzol, es ist dichroïtisch, es ist aus einer rothen Substanz und einem Eiweifskörper zusammengesetzt; durch Alkohol, Essigsäure und in der Hitze wird die

(1) Compt. rend. 89, 316.

Lösung coagulirt. Das Palmellin giebt ein Absorptionsspectrum mit zwei schwarzen Bändern; es enthält Eisen und geht leicht in Fäulnifs über, wobei sich ein ammoniakalischer, käseartiger Geruch bemerkbar macht. Phipson hebt die Analogie in den Eigenschaften des Palmellins und Hämoglobins hervor und betont, dafs man im Pflanzenreiche eine Substanz von diesem Verhalten bisher nicht kannte. Phipson (1) hat in der Palmella aufser Xantophyll und Chlorophyll einen campherartigen, flüchtigen, brennbaren, nicht verseifbaren Körper gefunden, den Er *Characin* nennt; es findet sich in allen Landalgen.

A. und G. De Negri (2) haben aus den *Wassermelonen*, den *Paradiesäpfeln, rothen Rüben* und anderen Pflanzen einen als *Rubidin* bezeichneten, krystallisirbaren rothen Farbstoff ausgezogen, der in Aether, Benzol, Chloroform und Schwefelkohlenstoff, nicht aber in Wasser und Alkohol löslich ist; die Lösungen geben ein charakteristisches Absorptionsspectrum. Der Farbstoff wird durch Ammoniak nicht verändert, durch Schwefelsäure oder Salpetersäure geht er in Blau über.

E. A. Letts (3) hat durch Erhitzen von *Hämatoxylin* mit Phtalsäureanhydrid ein amorphes *Phtaleïn des Hämatoxylins* von der Zusammensetzung $C_{40}H_{30}O_{14}$ erhalten; Er betrachtet die Bildung dieser Verbindung als einen Beweis für die Phenolnatur des Hämatoxylins.

R. Meyer (4) erhielt bei der trockenen Destillation des *Hämatoxylins* Pyrogallussäure und Resorcin, wonach man das Hämatoxylin unter Zuziehung der Resultate anderer Untersuchungen über diesen Körper als ein gemischtes Resorcin- und Pyrogallussäure-Succinin auffassen könnte.

C. O. Harz (5) hat nunmehr ausführlicher Seine (6) Untersuchungen über die fluorescirende Substanz von *Spergula vulgaris* und *Spergula maxima*, das *Spergulin*, mitgetheilt.

(1) Compt. rend. **89**, 1078. — (2) Ber. 1879, 2369; Gazz. chim. ital. **9**, 506. — (3) Ber. 1879, 1651. — (4) Ber. 1879, 1392. — (5) Chem. Centr. 1879, 24; Pharm. J. Trans. [3] **10**, 29. — (6) JB. f. 1878, 960.

L. Crié (1) theilt mit, dafs in *Sphaeria Desmazieresi* Berk. eine *stärkeartige Substanz* vorkommt, während man bisher allgemein annahm, dafs Pilze niemals Stärke enthalten. Er nennt diese Substanz *Amylomycin* und hält ihr Vorkommen, sowie ihre Verschiedenheit von der Pilzcellulose gegenüber den Einwendungen von J. de Seynes (2) aufrecht.

E. Masing (3) hat eine vergleichende Untersuchung der wichtigsten Handelssorten des *arabischen Gummi* und seiner Surrogate vorgenommen und deren zahlreiche Resultate mitgetheilt. Das Eintreten oder Ausbleiben der Fällungen resp. Trübungen auf Zusatz gewisser Reagentien, anderseits die völlige oder theilweise Löslichkeit einer Anzahl der Niederschläge in den überschüssigen Fällungsmitteln veranlassen Masing zu der Annahme, es könne die in den verschiedenen Gummisorten enthaltene Arabinsäure in unter einander abweichenden, z. Thl. durch die Gegenwart der Mineralsubstanzen beeinflufsten Modificationen auftreten und in dieser Hinsicht Analogieen mit der Traubenzucker- und Eiweifsgruppe aufweisen.

Gutzeit (4) fand *Aethylalkohol* und *Methylalkohol* in den Destillationswässern der unreifen Früchte von *Heracleum giganteum hort.*, *Pastinaca sativa* L. und *Anthriscus Cerefolium* Hoffm., ferner Buttersäureäthyläther in den niedrigst siedenden Antheilen des *Heracleumöles*. Durch Extraction junger Heracleumfrüchte mit alkoholfreiem Aether erhielt Gutzeit ebenfalls Methylalkohol und Aethylalkohol; Er schliefst aus dieser Thatsache, dafs diese Alkohole frei im Pflanzenreiche vorkommen und nicht erst bei der Destillation der genannten Samen durch Zersetzung der betreffenden zusammengesetzten Aether entstehen. Die ätherischen Auszüge der Samen enthielten ferner Aethylbutyrat, dann feste, krystallisirende, den Paraffinen angehörige Kohlenwasserstoffe, endlich einen neuen krystallisirenden Körper, das *Heraclin*. Die Paraffine sowohl, als auch das Heraclin wurden

(1) Compt. rend. **88**, 759, 985. — (2) Daselbst **88**, 820, 1043. — (3) Arch. Pharm. [3] **15**, 216. — (4) Jenaische Zeitschr. f. Naturwissenschaft **13**, 1. Suppl.-Heft, 1.

in jungen Früchten von *Heracleum giganteum hort.*, *Heracleum Sphondylium* L. und *Pastinaca sativa* aufgefunden. Das *Heraclin* ist geruchlos und geschmacklos, stickstofffrei, nach der Formel $C_{32}H_{22}O_{10}$ zusammengesetzt, schmilzt nahezu bei 185° und krystallisirt aus alkoholischer Lösung in sternförmig gruppirten, seideartig glänzenden weifsen Nadeln, die am Licht allmählich gelb werden. Es ist indifferent gegen Lackmus, löst sich nicht in Wasser, leicht in Chloroform, ziemlich schwer in Aether, in 1200 Thl. kalten und 400 Thl. siedenden Schwefelkohlenstoffs, in 700 Thl. kalten, 60 Thl. siedenden absoluten Alkohols. In concentrirter Schwefelsäure löst sich das Heraclin zu einer goldgelben Flüssigkeit, aus der es beim Verdünnen mit Wasser anscheinend unverändert herausfällt.

J. B. Schnetzler (1) hat in dem *Protoplasma der Zellen* verschiedener *Süfswasseralgen Tannin* nachgewiesen; dasselbe zeigt seine Reaction auf Eisensalze erst nach dem Absterben des Protoplasma. Schnetzler ist der Ansicht, dafs das Tannin nicht gelöst im Protoplasma vorhanden sei, sondern in einem Zustande, oder einer Verbindung, durch welche die Einwirkung auf das Eiweifs verhindert wird.

P. N. Arata (2) hat die aus *Quebracho colorado (Quebracho Lorentzii)* gewonnene *Quebrachogerbsäure* untersucht; die Analysen der freien Säure und ihres Bleisalzes führen zu der Formel $C_{26}H_{27}O_{10}$. Bei der trockenen Destillation derselben entsteht Pyrocatechin, durch Einwirkung von Salpetersäure wird Oxalsäure und Pikrinsäure gebildet und schmelzendes Aetzkali erzeugt Phloroglucin und Protocatechusäure, Behandlung mit Schwefelsäure erzeugt auch Phloroglucin und Protocatechusäure. Die Quebrachogerbsäure fällt Lösungen von Eisenchlorid, Bleiacetat, Quecksilbernitrat, Silbernitrat, Zinksulfat, Kupferacetat, Brechweinstein, Leim, Eiweifs; sie nähert sich in ihrem Verhalten der Catechugerbsäure und der Kinogerbsäure.

(1) Arch. ph. nat. [3] 2, 344. — (2) Anales de la Sociedad Cientifica Argentina, Buenos Aires 1879.

C. Stahlschmidt (1) theilt die Ergebnisse fortgesetzter Untersuchungen (2) über die *Polyporsäure* mit. Wird die Polyporsäure mit Kalilauge längere Zeit gekocht, so verschwindet die Purpurfarbe der Lösung und man erhält zwei neue Substanzen, deren eine in Wasser löslich, während die andere darin unlöslich ist. Die in Wasser lösliche Verbindung, welche *Hydropolyporsäure* genannt wird, krystallisirt in farblosen, bei 162 bis 163° schmelzenden Nadeln, welche adstringirend schmecken, in Wasser und Alkohol löslich sind, ihre Zusammensetzung ist $C_9H_8O_2$; es wurden viele Salze dieser Säure analysirt, sowie der Methyläther und der Aethyläther der Säure dargestellt. Die zweite bei der Spaltung der Polyporsäure durch Alkalien entstehende Substanz ist in Wasser unlöslich, dagegen in Weingeist löslich und verhält sich wie eine Säure, sie schmilzt bei 156°, ihre Zusammensetzung entspricht der Formel $C_{10}H_9O$; es wurde von derselben ein krystallinisches Silbersalz von der Zusammensetzung $C_{10}H_8AgO$ erhalten. Durch einen besonderen Versuch wurde nachgewiesen, daſs aus der Polyporsäure bei der Zersetzung durch Alkali keine Kohlensäure abgespalten wird. Salpetersäure wirkt auf Polyporsäure heftig ein, es entsteht eine bei 230° schmelzende *Nitropolyporsäure* $C_9H_6O_4N$ neben Benzoësäure. Durch Einwirkung von Kaliumchlorat und Salzsäure auf die Polyporsäure entstehen drei chlorhaltige Verbindungen, von denen zwei im reinen Zustande krystallisirt erhalten wurden; dieselben sind zufolge der Analysen nach den Formeln $C_8H_6Cl_2O$ und $C_9H_7Cl_3O_2$ zusammengesetzt. Auch Brom erzeugt aus der Polyporsäure Umsetzungsproducte, dieselben wurden aber bisher noch nicht in für die weitere Untersuchung geeigneter Form erhalten.

Warren B. Rush (3) empfiehlt zur Darstellung der *Copaïvasäure* dem *Copaïvabalsam* durch Schütteln mit Natronlauge allein oder unter Zusatz von Alkohol oder Benzol das ätherische Oel zu entziehen, statt durch Destillation; der harzige Rück-

(1) Ann. Chem. 195, 365. — (2) JB. f. 1877, 797. — (3) Pharm. J. Trans. [3] 10, 5.

stand, wie er durch Ausfällen der alkalischen Flüssigkeit mit Salzsäure erhalten wird, enthält neben der Copaïvasäure ein neutrales Harz und ein Weichharz; durch Auflösen des Gemenges in heifsem Petroleumäther und Versetzen mit Alkohol fällt das neutrale Harz heraus, welches eine gelbliche, geruchlose, geschmacklose, in Chloroform lösliche Substanz repräsentirt. Aus der erkalteten alkoholischen Flüssigkeit krystallisirt die Copaïvasäure heraus, in der Mutterlauge bleibt das Weichharz.

E. Paternò (1) hat aus dem von einer südamerikanischen Bigoniacee stammenden, als *Lapacho* bezeichneten Farbholze eine Säure $C_{15}H_{14}O_3$, die *Lapachosäure,* dargestellt, welche ein Monobrom- und ein Diacetylderivat liefert, bei der Einwirkung von Salpetersäure, Phtalsäure und bei der Destillation mit Zinkstaub Naphtalin und Isobutylen liefert.

J. Habermann (2) hat den ersten Theil Seiner (3) Untersuchungen über das *Glycyrrhizin* nunmehr ausführlich veröffentlicht; die Ergebnisse derselben lassen sich folgendermafsen zusammenfassen : 1) In der *Süfsholzwurzel* ist eine eigenthümliche stickstoffhaltige Säure in Form von Salzen enthalten, diese Säure, *Glycyrrhizinsäure* genannt, ist nach der Formel $C_{44}H_{63}NO_{18}$ zusammengesetzt. 2) Die Glycyrrhizinsäure ist dreibasisch, bildet neutrale und saure Salze. 3) Von diesen Salzen zeichnen sich das saure Kali- und saure Ammonsalz durch Krystallisationsfähigkeit und intensiv süfsen Geschmack besonders aus. 4) Wahrscheinlich sind es die Ammonsalze der Glycyrrhizinsäure, welche den eigenthümlich süfsen Geschmack der Süfsholzwurzel bedingen.

A. Oglialoro (4) hat aus dem alkoholischen Extract von *Teucrium fruticans* einen bei 80° bis 85° schmelzenden fettähnlichen Kohlenwasserstoff und ein krystallisirtes Glycosid, das *Teucrin,* dargestellt. Das letztere entspricht der Formel $C_{21}H_{24}O_{11}$ oder $C_{21}H_{26}O_{11}$ und krystallisirt aus Eisessig in bei 228° bis 230°

(1) Ber. 1879, 2369; Gazz. chim. ital. 9, 505. — (2) Wien. Acad. Ber. (2. Abth.) 79, 685; Pharm. J. Trans. [3] 10, 45; Ann. Chem. 197, 105. — (3) JB. f. 1877, 908, 931. — (4) Ber. 1879, 296.

schmelzenden Nadeln; beim Kochen mit verdünnter Schwefelsäure liefert es neben Glycose eine noch nicht näher untersuchte Säure; beim Kochen mit verdünnter Salpetersäure entsteht neben Oxalsäure und Weinsäure eine Säure $C_8H_8O_3$, die aus heifsem Wasser in kleinen, bei 180° schmelzenden Prismen krystallisirt; es wird noch untersucht, ob diese Säure mit einer der bekannten Oxytoluylsäuren identisch ist.

E. Hoffmann (1) stellt nach Aufzeichnungen von de Vrij die wichtigsten Eigenschaften des Bitterstoffes von *Citrus decumana* zusammen, der bisher als *Hesperidin de Vrij* bezeichnet war, für welchen nun aber, um Verwechslungen mit dem *Hesperidin* zu vermeiden, Hoffmann den Namen *Naringin* (von Naringi = Orange) vorschlägt. Das Naringin findet sich in fast allen Theilen von *Citrus decumana*, am reichlichsten in den völlig entfalteten Blüthen und kann dort, wo man aus den Blüthen durch Destillation das Neroliöl darstellt, als Nebenproduct gewonnen werden, indem es aus dem Destillationsrückstande beim Erkalten herauskrystallisirt; durch Auflösen in heifsem Wasser und Entfernen der Gerbsäure und des Farbstoffes mittelst essigsauren Bleis wird das Naringin gereinigt. Von kaltem Wasser braucht das Naringin 300 Thl. zur Lösung, heifses Wasser, Alkohol, Eisessig lösen es leicht auf, in Chloroform, Aether, ätherischen Oelen, Benzol ist es unlöslich; es enthält 14 Proc. Krystallwasser, in welchem es bei 100° schmilzt, die entwässerte Substanz schmilzt bei 171°. Das Naringin schmeckt bitter und ist linksdrehend, sein Molekularrotationsvermögen $[\alpha]_j = -64{,}57$. Gegen Reagentien verhält es sich wie folgt : Bleiacetat fällt wässerige Lösungen nicht, basisches Bleiacetat nur heifs gesättigte Lösungen, Eisenchlorid färbt selbst verdünnte Lösungen braunroth, Quecksilberchlorid und Silbernitrat fällen nicht, ammoniakalische Silberlösung wird reducirt, Alkalien lösen Naringin unter Gelbfärbung und zersetzen es bei längerer Einwirkung; Metalloxyde verbinden sich mit Naringin, Säuren spalten dasselbe beim Kochen, wobei nach Dehn neben einem noch nicht näher unter-

(1) Arch. Pharm. [3] **14**, 139.

suchten krystallisirenden Spaltungsproducte ein mannitähnlicher Zucker, der *Hesperidinzucker*, entsteht. Beim Schmelzen mit Aetzkali liefert das Naringin nicht, wie das Hesperidin, Protocatechusäure. Nach den Analysen entspricht dem Naringin die empirische Formel $C_{23}H_{26}O_{12} + 4 H_2O$. Von den übrigen, zunächst hierher gehörigen Bestandtheilen der Aurantieen, Hesperidin, Limonin, Murrayin ist das Naringin durch Löslichkeit, Schmelzpunkt und Färbung durch Eisenchlorid leicht kenntlich.

E. Serullas (1) hat aus der *Haferkleie* eine Substanz gewonnen, welche durch Oxydation das Parfum der Vanille liefert; Er nennt dieselbe *Aveneïn*.

A. P. N. Franchimont (2) theilt mit, daſs Wigmann Seine (3) Untersuchungen über das *Betulin* fortgesetzt hat. Das durch Extraction der Birkenrinde mit Weingeist dargestellte, durch Behandeln mit Wasser und Natronlauge, endlich durch Umkrystallisiren aus Petroleum und Benzol gereinigte Betulin krystallisirt in farblosen Nadeln, die bei 251° schmelzen. Die Analyse des so gereinigten, sowie eines durch Verseifen des Acetats erhaltenen Betulins gaben Zahlen, welche der Hausmann'schen (4) Formel $C_{36}H_{60}O_3$ entsprechen. Das Acetat nach Hausmann's Vorschrift dargestellt zeigte den Schmelzpunkt 216° und die Zusammensetzung nach der Formel $C_{36}H_{58}O(C_2H_3O_2)_2$. Das Betulin lieferte bei der Behandlung mit Phosphorpentasulfid ein Gemenge von Kohlenwasserstoffen, aus dem eine bei 250° bis 255° siedende Fraction abgeschieden und untersucht wurde; die Analyse führt zu den Formeln $C_{12}H_{18}$ und $C_{11}H_{16}$, die Bestimmung der Dampfdichte zu $C_{12}H_{18}$ und $C_{13}H_{20}$. Durch die Einwirkung von Oxydationsmitteln, von rauchender Schwefelsäure, Salpetersäure, Chlorwasserstoff, endlich Jod auf den Kohlenwasserstoff wurden keine für die Beurtheilung der chemischen Natur desselben brauchbaren Ergebnisse erhalten; der Kohlenwasserstoff erinnert einerseits an die Terpene, anderseits an gewisse aromatische Kohlenwasserstoffe von hohem Molekulargewicht.

(1) Monit. scientif. [3] 9, 126. — (2) Ber. 1879, 7. — (3) JB. f. 1878, 956. — (4) JB. f. 1876, 875.

R. H. Parker (1) hat eine kurze Mittheilung über *Evonymin, Iridin* und *Leptandrin* veröffentlicht, drei harzartige Arzneimittel, von dem Podophyllin ähnlicher Wirkung, welche in England gebraucht werden. Evonymin stammt von dem im Norden und Westen der vereinigten Staaten wachsenden *Evonymus atropurpureus,* es ist ein neutraler, bitterer, nicht krystallisirender Körper. Aus der alkoholischen Tinctur der Rinde läfst sich durch Chloroform ein krystallisirender Körper extrahiren. Iridin stammt von *Iris versicolor.* Leptandrin wird aus dem Rhizom von *Veronica (Leptandra) Virginica* gewonnen.

J. Stenhouse und Ch. E. Groves (2) haben Ihre (3) Untersuchungen über *Gardenin* und *Gardeniasäure* aus dem *Harze* von *Gardenia lucida* fortgesetzt. Das Harz liefert bei der Destillation mit Wasserdämpfen eine geringe Menge ätherischen Oeles, das bei 140° zu sieden beginnt; die Hauptmenge desselben geht zwischen 157° und 160° über und besteht aus einem Terpen $C_{10}H_{16}$. Das durch Extraction des Harzes mit heifsem Alkohol und Reinigen der beim Erkalten abgeschiedenen Krystalle durch Petroleumäther und wässeriges Ammoniak, endlich durch Umkrystallisiren aus Chloroform gewonnene reine *Gardenin* schmilzt bei 163° bis 164° und entspricht nach den Analysen der Formel $C_{14}H_{12}O_6$. Durch Einwirkung von Salpetersäure entsteht aus dem Gardenin die in rothen Nadeln krystallisirende, bei 223° schmelzende *Gardeniasäure* von der Zusammensetzung $C_{14}H_{10}O_6$, welche ein chinonartiger Körper zu sein scheint. Die Gardeniasäure liefert bei andauerndem Kochen mit Eisessig die *Diacetylgardeniasäure* $C_{14}H_8(C_2H_3O)_2O_6$. Durch Behandeln der Gardeniasäure mit schwefliger Säure entsteht die *Hydrogardeniasäure* $C_{14}H_{14}O_6$, welche bei vorsichtiger Oxydation wieder in Gardeniasäure übergeht. Versuche, Acetyl-Benzoylderivate, sowie Halogenderivate des Gardenins darzustellen, ebenso die Einwirkung von Zinkstaub haben keine brauchbaren Resultate geliefert.

(1) Pharm. J. Trans. [3] 9, 988. — (2) Chem. Soc. J. 35, 688. — (3) JB. f. 1877, 933.

Nach E. Paternò und A. Oglialoro (1) sind *Limonin* (aus verschiedenen Citrusarten) und *Columbin* (aus Menispermum palmatum) trotz ihrer nahe übereinstimmenden Zusammensetzung doch nicht identisch, wie diefs C. Schmidt für wahrscheinlich gehalten. Sie geben Notizen über die Darstellung beider Körper und fanden den Schmelzpunkt des Limonins 275°, den des Columbins 182°. Limonin löst sich in Kalilauge unverändert, während aus Columbin beim Kochen mit Kalilauge eine Säure entsteht. Dagegen giebt Limonin mit Baryt eine Verbindung, die durch Kohlensäure nicht, aber durch stärkere Säuren unter Abscheidung von unverändertem Limonin zersetzt wird. Bei der Reinigung des Columbins wurde noch eine in Alkohol weniger lösliche Verbindung erhalten, welche aus Eisessig in bei 218° bis 220° schmelzenden Prismen krystallisirt und 1 Proc. weniger Kohlenstoff enthält, als das Columbin. Die Zusammensetzung von Limonin und Columbin wurde mit den bereits vorhandenen Analysen übereinstimmend gefunden.

E. Paternò und A. Oglialoro (2) erhielten durch Einwirkung von Benzoylchlorid auf *Pikrotoxydhydrat* ein Benzoylderivat von der Formel $C_{15}H_{17}(C_7H_5O)O_7$; dasselbe krystallisirt in Nadeln, die bei 230° schmelzen; die Existenz dieser Verbindung macht es wahrscheinlich, dafs die früher (3) als ein Diacetylderivat betrachtete Verbindung ein Monoacetylderivat von der Formel $C_{15}H_{17}(C_2H_3O)O_7$ sei. Wird Pikrotoxin und Natriumacetat in Essigsäureanhydrid am Rückflufskühler einen Tag lang im Sieden erhalten, so entsteht eine gegen 245° schmelzende krystallinische Verbindung von der Zusammensetzung $C_{19}H_{20}O_8$ (die ein Bromadditionsproduct $C_{19}H_{20}Br_3O_8$ liefert) und in geringer Menge noch eine zweite krystallinische, bei 227° schmelzende Verbindung, welche 2 Proc. Kohlenstoff weniger enthält, als die bei 245° schmelzende.

(1) Ber. 1879, 685; Gazz. chim. ital. 9, 64; Pharm. J. Trans. [3] 10, 262. — (2) Ber. 1879, 685; Gazz. chim. ital. 9, 57. — (3) JB. f. 1877, 985.

Nach J. Guareschi (1) ist *Podophyllin* ein Gemenge von einem in Aether löslichen Harze mit einem darin unlöslichen Glycoside, welches sowohl durch Emulsin, als verdünnte Schwefelsäure gespalten wird. Podophyllin ist stickstofffrei und giebt keine Alkaloïdreactionen; die wässerige Lösung reagirt sauer, fällt Metallsalze nicht, reducirt in der Wärme Silbernitrat. Durch Schmelzen mit Kali wurden als Zerlegungsproducte erhalten: Protocatechusäure, Paraoxybenzoësäure und Pyrocatechin.

St. Smorawski (2) erhielt aus dem *Rhamnetin* sowohl durch Schmelzen mit Aetzkali, als bei der Behandlung mit Natriumamalgam in schwach alkalischer Lösung Protocatechusäure, Phloroglucin und eine Substanz, welche wie die Quercetinsäure gegen Alkalien mit intensiv rother Färbung reagirte.

S. Cannizzaro und G. Carnelutti (3) erhielten aus *Santonin* durch Erhitzen desselben mit rothem Phosphor und concentrirter Jodwasserstoffsäure die bei 178 bis 179° schmelzende *santonige Säure* von der Zusammensetzung $C_{15}H_{20}O_3$; ihr Methyläther schmilzt bei 82°, ihr Aethyläther bei 117°. Aethylsantonit in ätherischer Lösung mit Natrium behandelt liefert eine weiße krystallinische Natriumverbindung, aus der durch Einwirkung von Jodäthyl eine bei 118° schmelzende *äthylsantonige Säure* entsteht; dieses Verhalten macht es wahrscheinlich, daß in der santonigen Säure eine alkoholische Hydroxylgruppe vorhanden ist. Santonige Säure liefert beim Schmelzen im Bleibade unter Entwicklung von Wasserdämpfen ein sprödes Harz, wahrscheinlich ein Anhydrid; dieses in alkoholischer Kalilauge gelöst und mit Salzsäure zerlegt liefert ein bei 155° schmelzendes *Isomeres der santonigen Säure*, dessen Aethyläther bei 125° schmilzt. Durch Erhitzen der santonigen, sowie der isosantonigen Säure entsteht ein bei 135° schmelzender, jedoch schon bei 100° zu sublimiren beginnender phenolartiger Körper von der Formel $C_{12}H_{12}O$; sein Methylderivat schmilzt bei 68°, sein Aethylderivat ist flüssig, das Acetylderivat schmilzt bei 78°.

(1) Ber. 1879, 683. — (2) Ber. 1879, 1595. — (3) Ber. 1879, 1574.

Die Zersetzung der isomeren santonigen Säuren geht nach folgender Gleichung vor sich: $C_{15}H_{20}O_3 = C_{12}H_{12}O + CO_2 + 2\,CH_4$. Der phenolartige Körper hat die Zusammensetzung eines Naphtols, das von einem Aethyl- oder einem Dimethylnaphtalin sich ableiten würde.

E. v. Jarmersted (1) hat aus der von *Urginea Scilla* stammenden *Meerzwiebel* ein stickstofffreies Glycosid, das *Scillaïn* dargestellt; dasselbe ist ein lockeres farbloses, bitterschmeckendes Pulver, das in Wasser, Aether, Chloroform und Essigäther schwer, dagegen in Alkohol leicht löslich ist; durch Kochen mit Salzsäure wird es zersetzt, es scheidet sich ein in Aether leicht lösliches Harz ab, die wässerige Flüssigkeit reducirt Kupferoxyd. Concentrirte Salzsäure löst das Scillaïn mit rosarother Farbe, die beim Erwärmen verschwindet, es scheiden sich dann grünliche Flocken aus und die Flüssigkeit reducirt Kupferoxyd. Das Scillaïn, sowie sein harziges Spaltungsproduct lösen sich in concentrirter Schwefelsäure mit brauner, lebhaft in Grün fluorescirender Farbe, die auf Zusatz von Bromkalium in braunroth übergeht. Das Scillaïn wirkt auf den thierischen Organismus im Wesentlichen wie Digitalin und steht in der Intensität der Wirkung dem Digitoxin nicht nach.

E. Merck (2) theilt mit, dafs nach Versuchen von Dr. Fronmüller *Scoparin* und *Sparteïn*, welche aus *Sarothamnus Scoparius* dargestellt waren, eine sehr bemerkenswerthe *diuretische Wirkung* ausüben. besonders wenn sie auf dem Wege subcutaner Injection einverleibt werden. Schädliche Wirkungen wurden von beiden Substanzen nicht beobachtet.

E. Schulze und J. Barbieri (3) haben in den *Kartoffelknollen Leucin* und *Tyrosin* aufgefunden; auch in den *Lupinenkeimlingen* fanden Sie (4) *Leucin*, *Tyrosin* und in etwas gröfserer Menge eine dem Anscheine nach *neue Amidosäure*, die annähernd 64 Proc. C, 7 Proc. H und 9 Proc. N enthält, beim Erhitzen

(1) Arch. experim. Pathol. u. Pharmakol **11**, 22. — (2) Pharm. J. Trans. [3] **9**, 1060. — (3) Landw. Vers.-Stat. **24**, 167; Ber. 1879, 1924. — (4) Ber. 1879, 1924.

im Glasröhrchen zerfiel sie in einen beim Erkalten krystallinisch erstarrenden Rückstand und einen leichtflüchtigen, im kältern Theile des Röhrchens in öligen, zu Krystallblättern erstarrenden Tropfen sich absetzenden Körper.

S. F. Peckham (1) analysirte die *Asche* der *Weizenkleie*; dieselbe war durch Verbrennen der Kleie in einem Dampfkesselofen erhalten worden, sie enthielt in 100 Thl. :

Chlor	0,612
Schwefelsäureanhydrid	0,151
Kieselsäureanhydrid .	0,627
Phosphorsäureanhydrid	48,328
Kali	6,659
Natron	6,664
Kalk	10,615
Magnesia	18,980
Eisenoxyd	2,015
Wasser	0,438
Sand	3,170
	98,259.

Dazu bemerkt C. Bell (2), daſs Er in der Kleie von englischem Weizen 3,671 Proc. Kieselerde, 0,282 Proc. phosphors. Thonerde, 0,760 Proc. phosphors. Eisen und 0,256 Proc. schwefels. Kalk gefunden habe.

E. O. v. Lippmann (3) hat im Anschlusse an Seine (4) Beobachtungen über das Vorkommen der *Tricarballylsäure* im *Rübensafte* ermittelt, daſs diese Säure in der frischen Rübe sich niemals findet, dagegen hat Er sie neuerdings wiederholt aus den bei der Verarbeitung des Saftes erhaltenen Niederschlägen verschiedener Fabriken abgeschieden und auſserdem ist es Ihm gelungen, in diesen Niederschlägen auch *Aconitsäure* aufzufinden.

C. A. Gössmann (5) hat den Einfluſs verschiedener Düngerarten auf das *Zuckerrohr* experimentell studirt.

(1) Chem. News 39, 244. — (2) Daselbst 39, 276. — (3) Ber. 1879, 1649. — (4) JB. f. 1878, 962. — (5) Journ. of the Americ. Chem. Soc. 1.

C. A. Gössmann (1) hat die zur Bereitung von Zucker empfohlene Pflanze „*Amber Cane*“ in den verschiedenen Entwicklungstadien untersucht.

Boiteau (2) hat den *Einfluſs des Schwefelkohlenstoffs auf die Wurzeln des Weinstocks* studirt.

A. Hilger (3) stellt die Resultate der Aschenanalysen von *Rieslingtrauben* mit denen von *Sylvanertrauben* zusammen; die Rieslingtrauben stammten aus Weinbergen bei Würzburg der Lagen Stein und Leisten, sie gaben 1,52 und 1,14 Proc. Asche; die Zusammensetzung der Asche ist folgende :

	Riesling Stein	Riesling Leisten	Sylvaner (Müllheim)
Kali	33,04	34,67	48,46
Natron	1,84	1,21	0,45
Kalk	8,55	11,00	7,33
Magnesia	2,61	1,42	3,75
Eisenoxyd	1,04	0,45	0,10
Kieselsäure	1,00	0,45	1,71
Kohlensäure	22,51	23,78	24,38
Salzsäure	2,29	2,03	0,96
Schwefelsäure	4,54	4,19	4,89
Phosphorsäure	21,03	19,72	7,36.

V. Marcano und A. Muntz (4) besprechen die Wichtigkeit des *Pisang* für die Tropen und heben besonders hervor, daſs in den letzten Jahren in Venezuela speciell *Musa paradisica* vielfach angebaut wird; auf der letzten Pariser Ausstellung waren verschiedene Producte zu sehen, die aus der Frucht der Musa, der *Banane*, gewonnen waren, darunter ein aus der noch nicht völlig reifen Frucht erhaltenes Bananenmehl von folgender Zusammensetzung :

Stärke	Fett	Cellulose	Pectin	Rohrzucker	Invertzucker
66,1	0,5	1,6	1,4	0,6	0,4 Proc.

Stickstoffhaltige Substanz	Organ. Säuren, Tannin, stickstofffreie Extractstoffe	Mineralstoffe	Wasser
2,9	9,4	2,2	14,9 Proc.

(1) Journ. of the Americ. Chem. Soc. 1. — (2) Compt. rend. 89, 895. — (3) Dingl. pol. J. 233, 494; Landw. Vers.-Stat. 23, 451. — (4) Ann. chim. phys. [5] 17, 568.

Ein durch geistige Gährung aus der reifen Banane erhaltener Weingeist hatte einen angenehmen Geruch und enthielt 52 Proc. Alkohol. — Die Frucht von Musa paradisica enthält 40 Proc. Schale und 60 Proc. Fruchtfleisch, die Schale liefert 14,7 Proc. Trockensubstanz, darunter 1,6 Proc. Invertzucker. Das Fruchtfleisch ist folgendermaſsen zusammengesetzt :

Rohrzucker	Invertzucker	Stärke	Fett	Cellulose	Pectin
8,5	6,4	3,3	0,3	0,2	0,6 Proc.

Stickstoffhaltige Substanz	Mineralstoffe	Wasser	Organ. Säuren, Tannin, stickstofffreie Extractstoffe
1,6	1,1	73,8	4,2 Proc.

E. Reichardt (1) theilt die Resultate einer von Seiffert durchgeführten Untersuchung von *Wald-* und *Garten-Himbeeren* mit. Es wurden gefunden :

	Wasser	Trockenrückstand	Preſsrückst.	Saft	Kerne	Extract	Asche	Cellulose
Wald-Himbeeren	81,25	18,75	18,36	81,64	9,90	8,25	0,56	4,15 Proc.
Garten-Himbeeren	87,95	12,05	9,60	90,40	4,70	7,90	0,36	2,26 „

Die frischen Beeren enthielten ferner :

	Fett	Eiweiſs	Zucker	Säure	Gummi, u. s. w.
Wald-Himbeeren	0,35	0,15	2,80	1,38	2,80 Proc.
Garten-Himbeeren	0,41	0,12	4,45	1,46	0,45 „

Unter Gummi u. s. w. sind Kohlenhydrate aufgeführt, die durch Einwirkung von verdünnter Salzsäure beim Kochen noch Zucker lieferten.

J. M. Eder (2) hat zahlreiche Analysen verschiedener Original-*Thee*sorten ausgeführt und im Mittel gefunden für :

	Gerbstoff	Wasserextract	Asche	Im Wasser lösliche Asche
schwarzen Thee	10,09	38,7	5,62	2,75 Proc.
gelben u. grünen Thee	12,40	41,3	5,73	2,79 „

Er schlieſst aus den Ergebnissen der Analyse : Die stärker entwickelten groſsblätterigen schwarzen Theesorten (Congo, Souchong, Pouchong) haben einen geringeren Extract- und Gerbstoff-

(1) Arch. Pharm. [3] 15, 324. — (2) Dingl. pol. J. 231, 445, 526.

gehalt, als die zarten und jungen schwarzen Theeblätter (Blüthenthee), dagegen haben die ersteren einen gröfseren Aschengehalt. Die gelben und grünen Theesorten haben einen gröfseren Extract- und Gerbstoffgehalt, als die schwarzen Theesorten. Ordinäre Theesorten haben fast immer einen geringeren Gerbstoffgehalt, als die geschätzteren, es erweist sich also der Gerbstoffgehalt als ein ziemlich verläfslicher Werthmesser für die Qualität des Thees. Der Thee giebt beim einmaligen Aufgiefsen von heifsem Wasser an dieses zwei Drittel seiner Extractivstoffe ab, ebenso die Hauptmenge der löslichen Aschenbestandtheile. Guter Thee soll enthalten : 1. Nicht unter 30 Proc. von in Wasser löslichen Extractivstoffen, welche Minimalmenge auch das englische Gesetz bestimmt, 2. mindestens 7,5 Proc. Gerbstoff, 3. nicht mehr als 6,4 Proc. Asche, 4. nicht weniger als 2 Proc. in Wasser löslicher Asche. (Das englische Gesetz fordert 3 Proc. löslicher Asche.) Eine zu geringe Menge von Gerbstoff, Extractivstoff und löslicher Asche deutet auf eine Verfälschung mit ausgezogenen Theeblättern hin. Der ausgezogene Thee wird von den Händlern öfters mit färbenden Substanzen, besonders mit Catechu und Campecheholz versetzt. Nach den äufseren Merkmalen theilt Eder die Handelssorten des Thees in vier Hauptgruppen ein. Nach Seinen und anderer Chemiker Untersuchungen stellt Eder in folgender Tabelle die mittlere Zusammensetzung des Thees zusammen :

A. In Wasser löslich : 40 Proc. :

Hygroskopisches Wasser	10,0	K_2O	0,938
Gerbstoff	10,0	Na_2O	0,014
Gallussäure, Oxalsäure, Quercetin . .	0,2	CaO	0,036
Boheasäure	0,1	MgO	0,061
Theïn	2,0	Fe_2O_3	0,024
Theeöl	0,6	Mn_3O_4	Spur
Eiweifskörper (Legumin ?)	12,0	P_2O_5	0,133
Gummiartiges, Dextrin, Zucker . .	3 bis 4	SO_3	Spur
		SiO_2	0,021
		CO_2	0,430
		Cl	Spur.

B. In Wasser unlöslich : 60 Proc. :

Eiweißkörper		12,7	CaO	0,584
Aetherextractstoffe 7,2 Proc.	Chlorophyll	1,8 bis 2,2	MgO	0,592
	Wachs	0,2	Fe_2O_3	0,045
	Harz	3,0	Mn_3O_4	0,019
	Farbstoffe	1,8	P_2O_5	1,031
Extractivstoffe, in HCl löslich		16,0	SO_3	0,046
Cellulose		20,1	SiO_2	0,680
K_2O		0,290	CO_2	0,744
Na_2O		0,052	Cl	Spur.

O. Hehner (1) fand in schwach gerösteten *Kaffeeblättern* (2) 10,29 Proc. Wasser, 30,15 Proc. lösliche Bestandtheile (*Theïn* 0,29, stickstoffhaltige Stoffe 5,10, anorganische Salze 4,95, andere Extractivstoffe 19,81 Proc.) und 56,56 Proc. unlösliche Stoffe, nämlich stickstoffhaltige Substanz 13,35, Cellulose 34,51, Chlorophyll und andere stickstofffreie Körper 7,83, Mineralsalze 3,87 Proc. Der Gesammtstickstoffgehalt betrug 3,02 Proc. Ein Infus der Blätter enthielt viel *Kaffeegerbsäure*, etwas *Tannin* und *Glucose*, sehr wenig *Theïn*.

J. Muter (3) fand im gewöhnlichen *Cacao* (4) durchschnittlich : Fett 42,94, Zucker und Gummi 6,40, Stärke 19,03, Cacaoroth u. s. w. 3,69, Cellulose 5,95, *Theobromin* 0,90, Gluten 12,91, Asche 2,90, Feuchtigkeit 5,98 Proc. Er theilt ferner Analysen von „präparirtem Cacao" mit. Diesen räth Er aus dem rohen durch Entfettung, nicht aber durch Zusatz von Zucker und Stärke herzustellen.

Nach R. Dunstan und A. F. Dimmock (5) erfordert die gleiche Gewichtsmenge in Kleister übergeführte Stärke bis zur vollständigen Umwandlung bei 37,7° immer dieselbe Menge eines Malzextracts von bestimmter Zusammensetzung, so daſs sich hierauf eine Methode der *Werthbestimmung* von *Malzextract*

(1) Anal. 1879, 84. — (2) Vgl. auch die Analyse von Stenhouse : JB. f. 1854, 660. — (3) Anal. 1879, 65. — (4) Vgl. Al. Mitscherlich's Analyse der Cacaobohnen : JB. f. 1859, 598; ferner A. Tuchen's Analyse : JB. f. 1857, 531. — (5) Pharm. J. Trans. [3] [illegible], 733.

gründen könnte. — Dieselben (1) haben eine Reihe von Malzextracten untersucht und fanden, daſs manche, jedenfalls in Folge zu hoher Temperatur bei deren Gewinnung, gar keine Diastase enthalten, während bei niedrigen Temperaturen hergestellte erhebliche Mengen von Stärke verflüssigen. Nach Ihnen spielt die Diastase bei der medicinischen Verwendung des Malzextracts eine hervorragende Rolle. Ihre Analysenergebnisse sind:

	1.	2.	3.	4.	5.	6.	7.
Wasser	61,3	67,6	32,0	27,0	19,6	20,0	19,4
Asche	1,0	1,2	1,2	1,2	1,4	1,6	1,4
Maltose	26,3	16,9	41,8	53,0	67,0	48,7	50,0
Dextrin	2,5	3,9	5,2	9,8	5,1	6,2	9,1
Albumin [1]	6,3	6,2	6,1	6,3	7,7	5,9	8,2
Phosphorpentoxyd	0,3	0,3	0,3	0,4	0,5	0,2	0,5
Ein Gewichtstheil Stärke braucht zur Umwandlung Gewichtstheile Extract	—	—	—	—	17,3	—	—
Alkohol	—	—	—	—	—	—	—

	8.	9.	10.	11.	12.	13.	14.
Wasser	31,9	24,2	19,0	84,5	30,2	86,3	20,0
Asche	1,1	1,6	1,1	0,4	1,1	0,3	1,5
Maltose	53,8	59,0	28,9	4,6	44,4	4,6	50,4
Dextrin	9,5	9,0	7,2	3,1	5,7	3,1	8,5
Albumin [1]	6,3	6,2	6,3	4,6	4,0	0,5	5,0
Phosphorpentoxyd	0,2	0,3	—	0,1	0,3	0,6	0,5
Ein Gewichtstheil Stärke braucht zur Umwandlung Gewichtstheile Extract	—	29,0	—	—	—	—	34,0
Alkohol	—	—	—	—	—	4,1	—

[1]) Aus dem Stickstoff berechnet.

L. Ricciardi (2) hat 7 amerikanische und 3 ungarische, auf der Versuchsstation von Caverta bei Neapel angebaute *Tabak*sorten untersucht. Der Aschengehalt der bei 100° getrockneten Blätter beträgt 24 bis 26 Proc., der Nicotingehalt beträgt im Mittel 4 bis 5 Proc. und steigt in 2 Sorten auf 6,5 Proc.

(1) Pharm. J. Trans. [3] 9, 734. — (2) Ber. 1879, 683.

Fausto Sestini (1) veröffentlicht Mittheilungen über die Cultur und chemische Beschaffenheit der *Süfsholzwurzel* und über den *Lakritzensaft*. Die frische Wurzel enthält :

Wasser	Aetherextract	Glycyrrhizin	Kohlehydrate	Cellulose	Proteïnstoffe	NH_3	Asparagin	Asche
48,7	1,650	3,271	29,620	10,150	3,267	0,022	1,240	2,08 Proc.

100 Thl. Asche enthalten :

Kohle	CO_2	unlösl. SiO_2	lösl. SiO_2	SO_3	P_2O_5	Cl	CaO	MgO	Fe_2O_3	K_2O	Na_2O
0,37	22,44	7,19	2,83	2,86	0,82	1,22	22,82	8,92	8,11	11,33	11,76.

Der Lakritzensaft enthielt 17,225 Proc. Wasser und 8,5 Proc. Asche von folgender Zusammensetzung :

Kohle	CO_2	SiO_2	SO_3	P_2O_5	Cl	CaO	MgO	Fe_2O_3	K_2O	Na_2O
1,52	12,3	14,85	0,49	4,64	4,24	17,82	12,45	4,76	20,91	6,07.

100 Thl. frischer Wurzeln enthalten :

Wasser	Extractivstoffe	Unlöslicher Rückstand
48,7	25,4	25,9.

Der Rückstand von der Lakritzensaftbereitung dient als Brennmaterial, oder als Düngmittel, er enthält 10,92 Proc. Wasser, 68,55 Proc. Organisches, 20,53 Proc. Asche, diese enthält in 100 Thl. :

Kohle	CO_2	unlösl. SiO_2	lösl. SiO_2	SO_3	P_2O_5	Cl	CaO	MgO	Fe_2O_3	K_2O	Na_2O
0,87	15,89	44,81	2,65	0,30	0,18	Spur	21,67	5,0	9,12	0,14	0,11.

Das Glycosid der Wurzel, *Glycyrrhizin*, ist in derselben wahrscheinlich an Kalk gebunden. Durch Behandeln des Glycyrrhizins mit Kalk und Baryt erhält man Verbindungen von den resp. Zusammensetzungen $3\,CaO, 5\,C_{24}H_{36}O_9$ und $3\,BaO, 5\,C_{24}H_{36}O_9$. Das Glycyrrhizin erhält man auf folgende Weise : Die Süfsholzwurzel wird unter Zusatz von etwas Kalkwasser mehreremale mit möglichst wenig heifsem Wasser extrahirt, aus den concentrirten Filtraten mit Essigsäure das Glycyrrhizin gefällt und dieses Rohproduct durch Waschen mit Wasser, Lösen in heifsem Alkohol und Behandeln mit Thierkohle gereinigt.

(1) Landw. Vers.-Stat. 24, 55.

Beim Verdunsten der alkoholischen Lösung erhält man das Glycyrrhizin amorph, Sestini hält es daher für möglich, dafs das von Habermann verarbeitete Rohmaterial von Trommsdorff in Erfurt ein Derivat des Glycyrrhizins gewesen ist. Sestini giebt noch ein Verfahren an, um in der Süfsholzwurzel das Glycyrrhizin quantitativ zu bestimmen, bezüglich dessen auf das Original verwiesen werden mufs.

H. G. Greenish (1) hat nach einer Methode, die der von Dragendorff (2) angewendeten ähnlich ist, vier *Rhabarber*sorten analysirt und folgende Resultate erhalten :

	I.	II.	III.	IV. [1])
Feuchtigkeit	10,04	10,24	6,63	9,02
Asche (ohne CO_2)	8,06	2,84	15,23	4,54
Schleim	1,72	2,75	0,85	2,40
Arabinsäure	3,59	4,10	2,45	3,69
Metarabinsäure	2,38	3,34	1,12	5,86
Pararabin	3,48	0,26	6,17	1,79
Stärke	3,69	6,92	0,26	11,98
Cellulose	4,20	8,25	3,05	3,25
Zucker	2,34	8,28	3,60	2,78
In Wasser und Alkohol lösliche Substanz	13,61	5,61	5,66	4,68
Cathartinsäure	4,96	1,70	0,70	?
Schleimige Substanz	—	—	—	4,75
Aepfelsäure	2,28	2,28	0,48	0,65
Oxalsäure	7,87	0,34	27,30	0,84
Chrysophansäure	starke Spur	1,45	—	Spur
Chrysophan u. Tannin	9,58	5,03	9,75	7,95
In Aether lösliche Harze	0,75	0,90	1,25	0,25
In Alkohol lösliche Harze	2,74	10,50	2,38	2,70
Fett	0,50	—	Spur	0,37
Proteïnstoffe	6,65	6,90	3,74	11,50
Paracellulose, Vasculose, Pectose u. s. w.	11,56	18,66	9,38	21,00
	100,00	100,00	100,00	100,00.

[1]) I. Rheum Chinense. — II. Rheum Sibiricum. — III. Rheum Mandshuricum. — IV. Rheum palmatum.

(1) Pharm. J. Trans. [3] 9, 933. — (2) JB. f. 1878, 966.

H. G. Greenish (1) hat die Angabe von Husson (2) geprüft, nach welcher die Güte einer *Rhabarbersorte* mit der Jodmenge proportional wäre, die ein Decoct oder Infusum aufzunehmen vermag, bis Blaufärbung der Stärke eintritt. Die Untersuchungen von Greenish haben ergeben, dafs die von einer Rhabarbersorte bis zur Bildung von Jodstärke verbrauchte Jodmenge kein Mafsstab für deren Güte ist und dafs der Jodverbrauch nicht allein von den wirksamen Bestandtheilen der Rhabarberwurzel abhängt.

Ch. Tanret (3) hat seine (4) Untersuchungen über die *Alkaloïde der Rinde des Granatapfelbaumes* fortgesetzt. Er behandelt eine Mischung des Rindenpulvers mit Kalkmilch und Wasser, schüttelt mit Chloroform aus und dieses mit der eben zureichenden Menge einer verdünnten Säure. Die so erhaltene Lösung ist je nach der Art der Rinde inactiv, rechtsdrehend oder linksdrehend, indem sie ein Gemische verschieden drehender Alkaloïde enthält. Aus dieser wässerigen Lösung erhält man durch Behandlung mit doppelt-kohlens. Natron und Kohlensäure, Ausschütteln mit Chloroform und Extrahiren des Chloroforms mit verdünnter Schwefelsäure ein flüssiges rechtsdrehendes und ein festes inactives Alkaloïd. Wird der Wurzelextract nach der Behandlung mit doppelt-kohlens. Natrium und mit Aetznatron und Chloroform ausgeschüttelt und dieses wieder mit verdünnter Schwefelsäure behandelt, so gehen zwei flüssige Alkaloïde in Lösung, ein inactives und ein linksdrehendes. Um das feste Alkaloïd zu erhalten, wird die nach der beschriebenen Methode dargestellte rechtsdrehende saure Flüssigkeit mit einem Alkali versetzt, mit Chloroform ausgeschüttelt und dieses verdampft; es bleibt dann das krystallisirte Alkaloïd durchtränkt von dem flüssigen zurück. Durch wiederholtes Abpressen und Umkrystallisiren erhält man die Krystalle rein. Die Krystalle sind Prismen, welche bis 2 cm lang werden, beim Erhitzen verlieren sie Krystallwasser, schmelzen bei 46°, sieden bei 246°,

(1) Pharm. J. Trans. [3] 9, 813, 827. — (2) JB. f. 1875, 869. — (3) Compt. rend. 88, 716. — (4) JB. f. 1878, 898.

sind aber schon in der Kälte etwas flüchtig und riechen. Das Alkaloïd ist leicht löslich in Wasser, Alkohol, Chloroform und Aether. Durch Chloroform wird der wässerigen Lösung das Alkaloïd fast vollständig entzogen. Das Alkaloïd reagirt stark alkalisch, treibt Ammoniak aus dessen Salzen aus, fällt Aluminium-, Calcium- und Barytsalze, dagegen nicht Magnesiumsalze; die Niederschläge sind in überschüssigem Alkoloïd nicht löslich. Das Alkaloïd giebt die allgemeinen Reactionen der Alkaloïde und wird wie das *Pelletierin* durch Schwefelsäure und chroms. Kalium intensiv grün gefärbt. Die Zusammensetzung des Alkaloïds wird durch die Formel $C_{18}H_{30}N_2O_2$, $4 H_2O$ ausgedrückt; das Chlorhydrat, Chloroplatinat und das Sulfat sind folgendermafsen zusammengesetzt : $C_{18}H_{30}N_2O_2$, 2 HCl; $C_{18}H_{30}N_2O_2$, 2 HCl, $PtCl_4$; $C_{18}H_{30}N_2O_2$, H_2SO_4, $4 H_2O$; einen Namen wird das Alkaloïd erst dann erhalten, wenn auch die anderen Alkaloïde der Granatapfelbaumrinde untersucht sein werden.

v. Podwyssotzki (1) hat aus der *Ipecacuanha* nach einem neuen Verfahren reines *Emetin* dargestellt, wobei Er es krystallisirt erhielt; mit dem reinen Präparate hat Er auch die physiologischen Wirkungen untersucht; als Nebenproduct wurde aus der Ipecacuanha ein in strohgelben Nadeln krystallisirender Farbstoff erhalten, der *Erythrocephaleïn* genannt wird.

J. Jobst und O. Hesse (2) haben die Ergebnisse Ihrer (3) Untersuchungen über die *Cotorinden* nunmehr ausführlich veröffentlicht. Sie beginnen mit der botanischen Beschreibung der *echten Cotorinde* und einer dieser ähnlichen, in letzter Zeit auf den Markt gelangten Rinde, die Sie *Paracotorinde* nennen. Die echte Cotorinde enthält *Cotoïn*, *Dicotoïn* und *Piperonylsäure*, die Paracotorinde enthält die beiden erstgenannten Stoffe nicht, dagegen *Piperonylsäure*, *Paracotoïn*, *Leucotin*, *Oxyleucotin*, *Dibenzoylhydrocoton* und *Hydrocotoïn*. Diese Stoffe zerfallen in folgende drei durch besondere Reactionen ausgezeichnete Gruppen.

(1) Arch. experim. Pathol. u. Pharmakol. **11**, 231. — (2) Ann. Chem. **199**, 17. — (3) JB. f. 1877, 940.

1. Hydrocotongruppe, 2. Cotoïngruppe, 3. Paracotoïngruppe. Der 1. Gruppe liegt das Hydrocoton, ein sechssäuriger Alkohol zu Grunde, der sich mit concentrirter Salpetersäure unter Bildung von *Dinitrocoton* blau färbt; diese Farbenreaction kommt auch den in der Paracotorinde gefundenen Hydrocotonderivaten zu, was vielleicht dafür spricht, daſs von dem Wasserstoff der sechs Hydroxylgruppen nur ein Theil durch Säure- oder Alkoholreste substituirt ist; dem Hydrocoton kommt die Formel $C_{18}H_{24}O_6$ zu; Derivate desselben sind *Dibenzoylhydrocoton* $C_{18}H_{22}O_4 . 2\,C_7H_5O_2$, *Leucotin (Diformyldibenzoylhydrocoton)* $C_{18}H_{20}O_2\begin{cases}2\,C_7H_5O_2\\2\,CHO_2\end{cases}$, *Oxyleucotin (Diformylbenzoylprotocatechylhydrocoton)* $C_{18}H_{20}O_2\begin{cases}C_7H_5O_2\\C_7H_5O_4\\2\,CHO_2\end{cases}$. Alle diese drei Körper erleiden beim Erhitzen Umlagerung, beim Erhitzen mit Aetzkali wird *Cotogenin* gebildet, ein phenolartiger Körper, der bei längerem Erhitzen unter Wasserstoffentwicklung Protocatechusäure bildet; der Entstehung dieser Säure geht anscheinend die Bildung des betreffenden Aldehyds voraus. Bei dieser Umlagerung entstehen Substanzen, die jedenfalls in die Classe der *Catechine* gehören; hier entsteht kein Phloroglucin, sondern Hydrocoton, ein sechssäuriger Alkohol. Die Zersetzung des Leucotins z. B. erfolgt in folgender Art :



$$C_{34}H_{32}O_{10} + 5\,H_2O = C_{18}H_{24}O_6 + C_{14}H_{14}O_5 + CH_2O_2.$$

Die 2. Gruppe der Cotostoffe umfaſst das *Cotoïn* $C_{22}H_{18}O_6$, das *Dicotoïn* $C_{44}H_{34}O_{11}$ und *Hydrocotoïn* $C_{15}H_{14}O_4$. Diese Körper geben in alkoholischer Lösung mit Eisenchlorid eine dunkelbraunrothe Färbung, ferner beim Erwärmen mit concentrirter Salpetersäure eine blutrothe Lösung, aus der sich beim Erkalten ein rothes Harz abscheidet; dieses Harz, anscheinend eine Nitroverbindung, dürfte ein chinonartiger Körper sein. Das Cotoïn scheint von einem Phenol mit C_{14} zu deriviren, es ist wahrscheinlich, daſs dieses Phenol auſser mehreren Hydroxylgruppen noch eine Aldehydgruppe enthalte; da jeder Hydroxylwasserstoff des Cotoïns durch eine Acetylgruppe substituirbar ist und

da ein solches Wasserstoffatom thatsächlich schon durch Benzoyl vertreten ist, so dürfte die Constitution dieser Verbindung durch die Formel $CHO . C_{14}H_9 . \begin{cases} 3(OH) \\ O . C_7H_5O \end{cases}$ auszudrücken sein. Die dritte Gruppe der Cotostoffe ist augenblicklich nur durch *Paracotoïn* $C_{19}H_{12}O_6$ und *Paracotoïnsäure* $C_{19}H_{14}O_7$ vertreten. Beim Schmelzen mit Aetzkali bildet sich aus Paracotoïn viel Protocatechusäure, braunes Harz und etwas Ameisensäure; diesem Resultate nach dürfte das Paracotoïn ein Derivat, vielleicht ein Aether der Protocatechusäure sein. Das Paracotoïn liefert beim Kochen mit Kalilauge zwei Stoffe, die an Piperonal, beziehungsweise an Piperonylsäure erinnern; diefs Resultat macht es wahrscheinlich, dafs das Paracotoïn zu diesen Substanzen in irgend welcher Beziehung steht. Die Cotorinden enthalten kein Piperonal, wohl aber *Piperonylsäure.* Aus der Piperonylsäure wurde ein Nitroderivat, sowie Mono- und Dinitromethylenbrenzcatechin dargestellt. Das *ätherische Oel* der *Paracotorinde* ist nach der Ansicht von Jobst und Hesse von dem der echten Cotorinde verschieden, damit ist aber nicht ausgeschlossen, dafs der eine oder andere Bestandtheil des Paracotoöls in dem ätherischen Oele der echten Cotorinde enthalten ist. Das ätherische Oel der Paracotorinde wurde in fünf Körper zerlegt; α- und β-*Coton* sind Kohlenwasserstoffe. Das eine Oel hiervon ist stark rechtsdrehend, das andere schwach linksdrehend; die übrigen drei Körper sind sauerstoffhaltig; α-*Cotol* ist nach der Formel $C_{15}H_{24}O$, β- und γ-*Cotol* nach der Formel $C_{28}H_{40}O_2$ zusammengesetzt. α-Cotol erinnert an Cubebenöl, mit dem es isomer ist. Zwischen α-, β- und γ-*Cotol* besteht anscheinend ein inniger Zusammenhang, der vielleicht in der folgenden Gleichung einen Ausdruck findet : $2\, C_{15}H_{24}O + 6\, O = C_{28}H_{40}O_2 + 2\, CH_2O_2 + 2\, H_2O$. Thatsächlich können in einem an der Luft lange aufbewahrten Paracotoöle erhebliche Mengen von Ameisensäure nachgewiesen werden; wenn das α-Cotol wirklich die Quelle für diese Säure ist, so darf es dann nicht überraschen, wenn der bleibende Rest des α-Cotols sich in zweifacher Weise aneinanderlagert, das eine Molekul β-, das andere Molekül γ-*Cotol* bil-

dend. Alle fünf Oele zeigen keine hervorragenden physiologischen Wirkungen, so dafs die Wirkungen der echten Cotorinde dem Cotoïn, die der Paracotorinde dem Paracotoïn zugeschrieben werden müssen. Ueber die *physiologischen Wirkungen* und den *therapeutischen Werth* der Cotorinden und ihrer Bestandtheile sind durch v. Gietl und Burkart Versuche angestellt worden; Hesse und Jobst haben deren Resultate in Ihrer Abhandlung auch mitgetheilt.

C. J. H. Warden (1) hat die Asche der *Blumenblätter* der *Mohnpflanze*, welche zum Einhüllen des weichen Opiums gebraucht werden, analysirt; Er fand :

Eisenoxyd	8,0536
Aluminiumoxyd . .	0,9701
Magnesia	4,4311
Kalk	8,4711
Kali	32,9926
Chlorkalium	9,7078
Chlornatrium . . .	0,9537
Schwefelsäureanhydrid	3,0429
Phosphorsäureanhydrid	4,4881
Kohlensäureanhydrid .	5,4662
Kieselsäureanhydrid .	10,9551
Sand	14,5881
Kohle	1,1662
	100,2316.

M. Dunin von Wasowicz (2) hat eine pharmacognostisch-chemische Untersuchung von *Aconitum heterophyllum* und *Aconitum japonicum* durchgeführt; Er fand in der Wurzel von Aconitum heterophyllum : 1) ein Fett von weicher Consistenz, vermuthlich ein Gemisch von Oel-Palmitin- und Stearinsäure-Glyceriden, 2) Aconitsäure, 3) eine der gewöhnlichen Gerbsäure verwandte Säure, 4) Rohrzucker, 5) Pflanzenschleim, 6) Pectinkörper, 7) das schon von Broughton beobachtete Alkaloïd *Atesin* und höchst wahrscheinlich noch ein zweites, ebenfalls nicht krystallisirbares

(1) Chem. News **39**, 27. — (2) Pharm. J. Trans. [3] **10**, 301, 341, 463; Arch. Pharm. [3] **14**, 193.

Alkaloïd, 8) Stärke. Die bei 100° getrocknete Wurzel liefert 2,331 Proc. Asche, welche aus Al, Mg, Fe, K, Ca, verbunden mit HCl, PO_4H_3, H_2SO_4, H_2SiO_3 besteht. — Nach Versuchen an Kaninchen ist die Wurzel nicht giftig. Die Wurzel von *Aconitum japonicum* (Hanbury's Tsaou-woo) liefert 2,799 Proc. Asche, die aus Fe, Al, Mg, Ca, K, Na, H_2SO_4, H_3PO_4, HCl und H_2SiO_3 besteht. Paul und Kingzett (1) erhielten aus der Wurzel *Aconitin* und ein bis jetzt unbekanntes Alkaloïd von der Formel $C_{29}H_{43}NO_9$, aus welchem keine krystallisirten Salze zu erhalten waren. Das Extract dieser Wurzel zeigte eminent giftige Wirkungen.

Couty und de Lacerda (2) haben durch Extraction der Rinde und des Holzes von den Zweigen und der Wurzel von *Strychnos triplinervia* Extracte erhalten, welche die Wirkungen des *Curare* zeigten; das Präparat aus der Rinde wirkte am stärksten, im allgemeinen wirken aber die Extracte von Strychnos triplinervia viel schwächer, als das in Kürbisflaschen oder Thontöpfen im Handel vorkommende Curare. C. Jobert (3) untersuchte die physiologische Wirkung der *südamerikanischen Strychnosarten*, als *Strychnos hirsuta*, *Str. nigricans*, *Str. rubiginosa* und *Str. triplinervia*; Er fand, dafs sie alle *Curarewirkung* ausüben. Couty und de Lacerda (4) haben die wichtigsten pflanzlichen und thierischen Stoffe, welche zur Bereitung des *Curare* verwendet werden, auf ihre physiologischen Wirkungen untersucht und ziehen aus Ihren Experimenten den Schlufs, dafs das Curare seine specifische Wirkung ausschliefslich den zu seiner Bereitung verwendeten Strychnosarten verdankt.

E. M. Holmes (5) hat festgestellt, dafs die im Handel in letzter Zeit vorkommenden langen cylinderförmigen *Calabarbohnen* von *Mucuna cylindrosperma* Welwitsch abstammen. Er hält diese Pflanze nur für eine Varietät von *Physostigma venenosum* und schlägt für dieselbe den Namen *Physostigma cylindrospermum*

(1) Pharm. J. Trans. [3] **9**, 172. — (2) Compt. rend. **89**, 582. — (3) Daselbst **89**, 646. — (4) Daselbst **89**, 719. — (5) Pharm. J. Trans. [3] **9**, 913.

vor. Die cylinderförmigen Bohnen scheinen nach einer oberflächlichen Prüfung mehr von dem wirksamen Bestandtheil zu enthalten, als die andern.

Dragendorff (1) theilt die Ergebnisse von Untersuchungen über die *Paeonia peregrina* mit, an denen sich Stahre, K. Mandelin und G. Johannson betheiligt haben. In den Samen dieser Pflanze wurden gefunden : ein fettes Oel, ein Zucker, der etwas vom Traubenzucker verschieden ist, ein Alkaloïd (das keinerlei Uebereinstimmung mit den Staphisagria- und Aconitalkaloïden erkennen läfst und das in weinsäurehaltigem Weingeist fast unlöslich ist), Pectin- und Arabinsubstanzen, einen leguminartigen Eiweifskörper, *indifferentes Paeoniaharz* von der Zusammensetzung x $C_{24}H_{34}O_8 + H_2O$, dann *Paeoniaharzsäure* von der Formel x $C_{48}H_{70}O_7 + 2^1/_2 H_2O$ (das indifferente Harz kann als ein Anhydrid der Harzsäure angesehen werden), ein gerbstoffartiger Körper, *Paeoniatannin*, ein Phlobaphen, *Paeoniabraun* von der Zusammensetzung $C_{12}H_{12}O_4$, eine fluorescirende Substanz, das *Paeoniafluorescin* von der Zusammensetzung $C_{12}H_{10}O_2 + H_2O$. Die quantitative Analyse der Samen ergab :

Feuchtigkeit	8,45 Proc.	Zucker	1,40 Proc.
Asche (mit 0,815 Proc. Phosphorsäure)	2,57 "	In Wasser und verdünntem Alkohol lösliche, in absolutem Alkohol unlösliche Substanzen	7,68 "
Fettes Oel	23,61 "	Arabinsäure	1,22 "
Paeoniaharzsäure u. indiff. Paeoniaharz	1,18 "	Zellstoff	11,73 "
Gerbsäure wenig. als 1 Proc. / Paeoniafluorescin ca. 4 " / Paeoniabraun circa 4 "	8,71 "	Sonstige Bestandtheile d. Zellwand	22,56 "
Legumin, Albumin u. Schleim	5,44 "		
Sonstige Eiweifskörper, Alkaloïd u. s. w.	5,50 "		

Von der Paeoniawurzel wurden zwei Analysen ausgeführt, die unter I. angeführten Resultate beziehen sich auf die geschälte, die unter II. auf die ungeschälte Wurzel :

(1) Arch. Pharm. [3] **14**, 412, 413, 531.

	I.	II.
Chromogen, Zucker u. s. w. in Alkohol löslich	0,17	4,14
Glycose	4,45	4,84
Gerbsäureartige Substanz im Wasserauszuge .	0,41	0,97
Pflanzensäuren	1,11	1,01
Gerbsäure in Alkohol gelöst	0,04	0,47
In Alkohol und Wasser löslicher Begleiter des vorigen	2,85	0,68
Saccharose ?	14,08	8,87
Sonstige in Wasser lösliche, durch Alkohol nicht fällbare Substanzen, circa	5,12	0,93
Metarabinsäure	2,01	0,71
Sonstige in verdünnter Natronlauge lösliche Substanz	5,09	0,00
Amylon	14,86	25,65
In Wasser unlösliches, durch Diastase nicht, aber durch Salzsäure saccharificirbares Kohlenhydrat	2,22	5,84
Oxalsäure an Kalk gebunden	0,40	0,56
Pararabinartige Substanz	0,81	1,19
Eiweifsartige und andere stickstoffhaltige Substanzen	3,98	9,69
Zellstoff	5,51	8,89
Lignin u. s. w.	3,29	nicht direct best.
Substanz der Mittellamelle	3,34	4,83
Sonstige Bestandtheile der Zellwand, durch Salpetersäure und Kaliumchlorat zerstörbar	8,19	0,00.

Die Differenzen beider Analysen erklären sich aus dem Umstande, dafs I. eine völlig ausgewachsene Herbstwurzel repräsentirt, bei welcher durch Abschälen ein grofser Theil der amylonreichen Rindenpartieen entfernt worden ist, während in II. eine junge, nicht ausgewachsene, ungeschälte Sommerwurzel vorlag. Nach den Analysen ist es wahrscheinlich, dafs der Gerbstoff und verwandte Substanzen vorzugsweise in den Rindentheilen der Wurzel vorhanden sind. Dragendorff legt am Schlusse der Arbeit noch Seine Ansichten nieder über die Bedeutung und Entstehungsweise einzelner Bestandtheile der Paeonien.

C. Govaerts (1) empfiehlt für medicinische Zwecke, die Blätter von *Juglans regia* im October zu sammeln, zu trocknen und aus den frisch getrockneten Blättern die Extracte zu bereiten; die vom Baume abfallenden Blätter sind nicht geeignet.

J. Douglas (2) bespricht in einem Aufsatze die Verbreitung der *indischen Rosen*, deren verschiedene Varietäten und die Darstellung des *Rosenwassers* und des *Rosenöles*.

A. C. Ehrhard (3) hat die Wurzel von *Phytolacca decandra* untersucht. In dem ätherischen Extracte fand Er Fett, Wachs und eine krystallinische Harzsäure, in dem wässerigen Auszuge die Kaliumverbindung einer nicht näher untersuchten organischen Säure, Rohrzucker und einen Körper, welcher die allgemeinen Reactionen der Alkaloïde zeigte.

D. F. Shull (4) fand in den Blättern von *Erythroxylon coca* aufser dem Cocaïn eine lichtbraune, nicht krystallisirbare Substanz von starkem Geruch und brennendem Geschmack, welche alkalisch reagirt, in Alkohol, Aether, Chloroform und Wasser löslich ist; aufserdem enthalten die Blätter Gummi, Gerbsäure, Wachs und Harz. Die Cocablätter sind nur dann wirksam, wenn sie von lichtgrüner Farbe sind, aromatisch riechen und so schmecken, wie das Cocaïn, welches ihr wirksamer Bestandtheil ist. Für medicinische Zwecke eignet sich am besten ein aus den Blättern bereitetes alkoholisches Extract.

Th. Peckolt (5) macht Mittheilungen über die botanischen Eigenschaften, das Vaterland und die chemische Beschaffenheit von *Carica Papaya*, dem *Melonenbaum*. Die Analyse der von der Rinde befreiten Früchte der drei Arten, 1) *Mamao femea*, 2) *Mamao melao*, 3) *Mamao macho* ergab :

(1) Pharm. J. Trans. [3] **10**, 25. — (2) Monit. scientif. [3] **9**, 903. — (3) Pharm. J. Trans. [3] **10**, 426. — (4) Pharm. J. Trans. [3] **10**, 408. — (5) Pharm. J. Trans. [3] **10**, 343, 383; Zeitschr. österr. Apoth.-Verein 1879, 361, 373.

	1.	2.	3.
Kautschukartige Substanz	—	—	0,046
Gelbes Weichharz	0,165	—	—
Röthlichgelbes Fett	—	0,020	—
Eiweifskörper	1,070	0,500	0,753
Zucker	3,238	3,580	4,333
Pectinkörper	1,315		
Weinsaure } Salze	0,075	0,480	2,332
Citronensaure } Salze	0,020		
Aepfelsaure } Salze	0,083		
Dextrin, Extractivstoffe u. s. w.	5,503		
Wasser	85,351	92,500	89,445
Cellulose	3,180	2,920	3,091.

100 g frischen Fruchtfleisches von *Mamao femea* gaben 1,239 g Asche, 100 g des trockenen Fruchtfleisches gaben 8,457 g Asche. 1 kg reiner Asche von 1. enthielt:

Kohlensäure	140,945
Chlor	56,013
Schwefelsäure	52,401
Phosphorsäure	71,573
Lösliche Kieselsäure	165,340
Unlösliche Kieselsäure	5,423
Eisenoxyd	19,504
Manganoxyd	0,277
Thonerde	38,576
Kalk	23,438
Magnesia	47,878
Kali	63,248
Natron	315,332.

Die Bäume sind zweihäusig und Zwitter; das Volk nennt den Zwitterbaum Mamao macho, den fruchttragenden Baum Mamao femea und eine veredelte Art des letzteren Mamao melao. Der Milchsaft, der in den unreifen Früchten in ziemlicher Menge vorhanden ist, verschwindet beim Reifen der Frucht fast vollständig und es finden sich dann im reifen Fruchtfleische von Mamao macho nur Spuren einer kautschukartigen Substanz, in Mamao femea ein gelbes Weichharz und in Mamao melao ein gelbes fettes Oel. Die braunen Samen, welche etwa doppelt so grofs als Leinsamen sind, enthalten ein dickflüssiges, dunkel-

braunes, unangenehm schmeckendes Oel, ein Harz, Extractivstoff, das Kalksalz einer organischen Säure, eine Fettsäure, eine ölige Substanz *(Caricin)* und eine Harzsäure. Alle Theile der Pflanze enthalten einen Milchsaft, derselbe läfst sich in erheblicher Menge aber nur aus der unreifen Frucht gewinnen. 100 Thl. des Milchsaftes enthalten :

kautschukartige Substanz	4,525
wachsartiges Fett	2,424
Weichharz	0,110
lichtbraunes Harz	2,776
Eiweifskörper	0,006
Papayotin	5,303
Extractivstoff v. unangenehmem Geschmack	1,283
Extractivstoff mit Zucker	1,059
organische Säure (Aepfelsäure)	0,443
Pectinstoffe und unorganische Salze . . .	7,100
Wasser	74,971.

Das *Papayotin* wird aus der wässerigen Flüssigkeit des Milchsaftes durch Alkohol in Flocken gefällt und erscheint nach dem Trocknen bei gewöhnlicher Temperatur als ein weifses lockeres Pulver; am meisten Papayotin liefert der Milchsaft der Frucht. Das Papayotin löst sich in Glycerin, sowie in Wasser, die wässerige Lösung reagirt sauer und schäumt beim Schütteln, sie giebt einen Niederschlag mit folgenden Reagentien : Alkohol, Bleiacetat, Quecksilberchlorid, Gerbsäure, Soda. Das Papayotin wirkt ähnlich dem Pepsin, als peptonisirendes Ferment, dagegen wird Stärke durch dasselbe nicht in Zucker umgewandelt und auch Fette werden nicht zerlegt. Der Milchsaft besitzt auch die Eigenschaft, Milch zum Gerinnen zu bringen. Die reife Frucht wird für sich oder mit Zucker ähnlich der Melone genossen, der Milchsaft und die Samen der Frucht werden als Mittel gegen Eingeweidewürmer verwendet und die frischen Blätter der Pflanze werden von den Indianern schon seit undenklicher Zeit zum Mürbemachen des Fleisches benutzt.

A. Geheeb (1) theilt mit, dafs das abessinische Volks-

(1) Arch. Pharm. [3] **14**, 236.

heilmittel *Tschuking* oder *Zerechtit* nach der von Oliver vorgenommenen botanischen Bestimmung eines Herbarexemplares nicht, wie Dragendorff (1) meint, von *Ubyaea Schimperi,* sondern von *Artemisia abyssinica* abstammt.

M. Kuhara (2) hat die Ergebnisse Seiner (3) Untersuchungen über *Lithospermum Erythrorhizon,* besonders über den darin enthaltenen Farbstoff ausführlicher mitgetheilt.

F. Hétet (4) hat in der *Sarracenia purpurea,* welche gegen Rheuma und Gicht als Arzneimittel angewendet wird, neben zwei anderen organischen Basen, die noch nicht näher untersucht sind, auch *Veratrin* nachgewiesen.

G. Stein (5) hat nachgewiesen, dafs in dem sauer reagirenden Safte der *Drosera intermedia Citronensäure* enthalten ist.

W. Thörner (6) hat in 1000 Thl. des getrockneten *Agaricus integer* 190 bis 200 Thl. Mannit gefunden; aufserdem hat Er in diesem Schwamme eine neue, bei 69,5 bis 70° schmelzende Säure von der Zusammensetzung $C_{15}H_{30}O_2$ entdeckt, welche den Fettsäuren und zwar der Essigsäurereihe anzugehören scheint.

W. Thörner (7) macht weitere Mittheilungen (8) über den in *Agaricus atrotomentosus* enthaltenen *chinonartigen Körper.* Die Alkaliverbindungen konnten nicht krystallisirt erhalten werden; die rothe alkoholische Lösung zeigt ein charakteristisches Absorptionsspectrum, welches sich auf Zusatz von Ammoniak wesentlich ändert. Mit Ammoniak liefert das Chinon eine krystallinische, in Wasser, sowie in verdünntem Alkohol mit violetter Farbe lösliche Verbindung; diese Lösungen werden durch die Salze der alkalischen Erden und der schweren Metalle gefällt. Durch Einwirkung von Salpetersäure auf das Chinon wurden Pikrinsäure, Oxalsäure und eine Nitroverbindung erhalten. Durch Reductionsmittel, wie schweflige Säure, Zink und Salzsäure, Jodwasserstoffsäure wird das Chinon in verschiedener Weise verändert; die bei Anwendung dieser Reductionsmittel entstehenden

(1) JB. f. 1878, 972. — (2) Chem. Soc. J. 35, 22. — (3) JB. f. 1878, 977. — (4) Compt. rend. 88, 185. — (5) Ber. 1879, 1603. — (6) Ber. 1879, 1635. — (7) Ber. 1879, 1630. — (8) Vgl. JB. f. 1878, 651.

Producte sind noch nicht näher untersucht; die Reduction mit Zinkstaub in der Hitze ergab kein brauchbares Resultat. Als wahrscheinlichste Formel, die Thörner durch weitere Versuche noch zu prüfen gedenkt, sieht Er die folgende an : $C_{10}H_8 \begin{cases} CH_3 \\ =O \\ (OH)_2 \end{cases}$.

P. Spica (1) hat aus *Satureja juliana* zwei neue krystallisirbare Körper erhalten.

Ibrahim Mustapha (2) hat aus den Samen von *Ammi Visnaga* ein in seideglänzenden Nadeln krystallisirendes Glycosid dargestellt, das Er *Kellin* nennt, dasselbe zeigt brechenerregende und narcotische Wirkung.

E. M. Holmes (3) liefert eine Beschreibung von *Myrtus Chekan*, einer in den Centralprovinzen von Chili wachsenden Pflanze, deren Blätter in letzter Zeit mit Erfolg als Arzneimittel angewendet wurden; bei einer oberflächlichen chemischen Untersuchung wurden in den Blättern ein ätherisches Oel und eine Gerbsäure gefunden.

H. W. Jones (4) hat drei Sorten von *Buchu* (5) auf ihren Gehalt an Asche, ferner in Aether, Alkohol und Wasser löslichen Substanzen untersucht und zwar *Barosma betulina*, Bartling, *Barosma crenulata* Hooker und *Barosma serratifolia* Willd. Er fand im Mittel in Procenten :

	Asche	Aetherextract	Alkoholextract	Wasserextract
Barosma betulina	4,52	4,25	11,62	15,36
Barosma crenulata	4,57	5,19	12,38	17,49
Barosma serratifolia	5,27	4,38	9,72	19,12.

Die Asche enthielt viel Mangan, das Wasserextract viel Schleim.

Ch. Mohr (6) hat eine Analyse von *Eriodictyon californicum* ausgeführt. Er fand : kleine Mengen eines nicht näher untersuchten ätherischen Oeles, 12,5 Proc. Feuchtigkeit, 14,98 Proc. Aetherextract, bestehend aus einem bitteren, scharfen, spröden

(1) Ber. 1879, 1927; Gazz. chim. ital. 9, 285. — (2) Compt. rend. 89, 442. — (3) Pharm. J. Trans. [3] 9, 653. — (4) Pharm. J. Trans. [3] 9, 673. — (5) JB. f. 1876, 909. — (6) Pharm. J. Trans. [3] 10, 509.

Harze, einem indifferenten grünen Farbstoffe, Kautschuk, Wachs und Gerbsäure, 10,79 Proc. Alkoholextract, bestehend aus einem indifferenten Harze und einem Glycosid aus der Tanninreihe, 18,42 Proc. Wasserextract, bestehend aus etwas von dem Glycosid, Gummi, Zucker und einem braunen, indifferenten Extractivstoffe.

C. J. Biddle (1) findet, dafs die zu verschiedenen Jahreszeiten gesammelte Wurzel von *Podophyllum* verschiedenen Wassergehalt besitzt und verschiedene Mengen von Harz liefert. Der Wassergehalt nimmt vom März bis zum Juli continuirlich ab, dann steigt er wieder, die Ausbeute an Harz ist im März und April am gröfsten, im Juli am kleinsten gefunden worden.

F. W. Carpenter (2) beschreibt ein Verfahren, nach dem Er aus dem Rhizom von *Sanguinaria Sanguinarin, Porphyroxin,* Citronensäure und Aepfelsäure erhielt.

Peter Collier (3) fand das als Volksheilmittel verwendete Kraut *Eupatorium perfoliatum* folgendermafsen zusammengesetzt :

Wasser	9,17	Proc.
Asche	7,51	"
Eiweifskörper	13,30	"
Harze und Chlorophyll	15,15	"
Indifferente krystallinische Substanz	2,87	"
Gerbsäure	5,04	"
Bitterer Extractivstoff	18,84	"
Gummi und Farbstoff	7,23	"
Stärke	12,47	"
Cellulose	9,32	"
Humuskörper	Spur	
Flüchtiges Oel	Spur.	

Der Bitterstoff ist wahrscheinlich der einzige in medicinischer Hinsicht wichtige Bestandtheil.

W. Saunders (4) hat beobachtet, dafs das *Insectenpulver* in kurzer Zeit die Stubenfliegen tödtet und die Blattläuse be-

(1) Pharm. J. Trans. [3] 10, 468. — (2) Pharm. J. Trans. [3] 9, 914. — (3) Pharm. J. Trans. [3] 10, 50. — (4) Pharm. J. Trans. [3] 10, 23.

täubt, so dafs die letzteren von den damit behafteten Pflanzen herabfallen, getödtet werden aber die Blattläuse vom Insectenpulver nicht. Das Insectenpulver besteht aus den getrockneten gepulverten Blüthen verschiedener Pyrethrumarten, das persische Insectenpulver besteht aus den Blüthen von *Pyrethrum carneum* und *roseum*, das viel wirksamere dalmatinische Insectenpulver aus den Blüthen von dem in Dalmatien einheimischen *Pyrethrum cinerariaefolium*.

Eine Abhandlung von G. Dal Sie (1) über den wirksamen Bestandtheil des sogenannten *persischen Insectenpulvers* enthält eine Reihe interessanter Daten, aber keine für den Chemiker irgendwie greifbaren Resultate. Dalmatien hat im Jahre 1854 über 45000 Pfund von diesem Pulver ausgeführt.

G. Dal Sie (2) hat in dem aus den zerkleinerten Blüthen von *Pyrethrum cinerariaefolium* bestehenden *Insectenpulver* eine krystallinische Säure und eine Säure von Oelconsistenz und aromatischem Geruche, ferner ein glycosidartiges Harz dargestellt. Eine Säure ist flüchtig und scheint das wirksame Princip des Insectenpulvers zu sein.

G. Thoms (3) hat ausführliche Mittheilungen (4) über die Untersuchung des *Teakholzes* veröffentlicht. Dieses schon im Alterthume von Chinesen und Indern zu Schiffs- und Tempelbauten benutzte Holz wird jetzt in England, Holland und Deutschland zum Schiffsbau und zum Fourniren von Eisenbahn-Waggons verwendet; es stammt von *Tectonia grandis*, in England wird auch das Holz von *Oldfieldia africana* und von *Endriandra glauca* als Teakholz bezeichnet. Das Teakholz enthält allenthalben weifse Ablagerungen, welche, wie die folgenden Resultate von zwei Analysen zeigen, hauptsächlich aus neutralem phosphors. Kalk bestehen :

(1) Ber. 1879, 2368; Gazz. chim. ital. **9**, 445. — (2) Bull. soc. chim. [2] **31**, 542. — (3) Landw. Vers.-Stat. **23**, 413. — (4) Vgl, JB. f. 1877, 952,

	1.	2.	
Feuchtigkeit	5,92	10,40	Proc.
Phosphors. Kalk ($CaHPO_4$) .	80,89	78,20	„
Ueberschüssige Phosphorsäure	—	1,67	„
Magnesia	—	0,34	„
Eisenoxyd	—	0,01	„
Holztheilchen	—	7,79	„
Chemisch gebund. Wasser u. s. w.	13,19	1,59	„

Das Holz liefert im Mittel 2,15 Proc. Asche von folgender Zusammensetzung:

Magnesia	9,74	Proc.
Kalk	31,35	„
Eisenoxyd	0,80	„
Kali	1,47	„
Natron	0,04	„
Kieselsäure	24,98	„
Schwefelsäure	2,22	„
Phosphorsäure	29,61	„
Kohlensäure	0,01	„
Chlor	0,01	„

Die Analyse des lufttrockenen Holzes ergab im Mittel:

Wasser (Verlust bei 100°)	8,46	Proc.
Asche	2,15	„
Kohlenstoff	47,51	„
Wasserstoff	5,72	„
Sauerstoff	36,00	„
Stickstoff	0,13	„

Thoms ist der Ansicht, daſs die Pflanze saures Kalkphosphat aus dem Boden aufnimmt und daſs dieses in der Pflanze unter Ablagerung von neutralem Phosphat und Abgabe freier Phosphorsäure zerlegt wird. Im Teakholz besteht der bekannte Parallelismus von Phosphorsäure und Proteïnsubstanzen nicht. Die älteren, nicht mehr reproductionsfähigen Gewebe des Teakholzes kann man nicht als verarmt an Phosphor betrachten. Eine übermäſsige Anhäufung von Phosphaten kommt im Teakholze thatsächlich vor. Die Härte des Teakholzes und dessen Widerstandsfähigkeit gegen Wurmfraſs und sonstige zerstörende Einflüsse führt Thoms auf folgende Momente zurück: 1. auf

den verhältnifsmäfsig hohen Kohlenstoffgehalt, 2. auf den in den Zellen abgelagerten phosphors. Kalk und 3. auf den Reichthum an Kieselsäure.

O. Hesse (1) hat in der in Untercalifornien wachsenden *Orseilleflechte*, welche Er für eine Varietät von *Roccella fuciformis* hielt, die aber von Laurer als *Roccella fruticosa* bezeichnet wird, neben geringen Mengen von *Roccellsäure* als Chromogen nur *Erythrin* nachgewiesen.

C. Liebermann und O. Hörmann (2) haben die Ergebnisse Ihrer (3) Untersuchungen nunmehr ausführlich veröffentlicht, Sie fassen dieselben in folgende Sätze zusammen: 1. Die Gelbbeeren und zwar sicher die von *Rhamnus infectorius* und *tinctoria* herstammenden, enthalten auch noch nach vieljährigem Liegen neben wenig freiem Farbstoff bis gegen 12 Proc. Farbstoffglycoside. 2. Das in Weingeist schwerer lösliche Glycosid ist stets Kane's *Xanthorhamnin* und entspricht der Formel $C_{48}H_{66}O_{29}$. Das löslichere Glycosid, Schützenberger's (4) *β-Rhamnegin*, kann noch nicht als genügend festgestellt betrachtet werden. 3. Das Xanthorhamnin erleidet durch Säuren keine molekulare Umlagerung, wie Lefort (5) angiebt, sondern spaltet sich dadurch in *Rhamnetin* und *Isodulcit*, dieselbe Zuckerart, welche auch bei der Spaltung des Quercitrins entsteht. Isodulcit ist auch in dem löslicheren Glycosid enthalten. 4. Dem Rhamnetin kommt, wie eine gröfsere Zahl von Abkömmlingen zeigt, die zuerst von Schützenberger aufgestellte Formel $C_{12}H_8O_3(OH)_2$ zu. 5. Xanthorhamnin und Rhamnetin sind mit Quercitrin und Quercetin nicht identisch. 6. Aus den wässerigen Gelbbeerenauskochungen fällt ein ursprünglich in den Gelbbeeren nicht präformirter Farbstoff, Lefort's *Rhamnin* aus. Dasselbe entsteht durch die Wirkung eines Fermentes auf eines der Glycoside und ist selbst noch ein Glycosid. Es ist entgegen der Behauptung Lefort's nicht mit Xanthorhamnin gleich zusammengesetzt, aber wohl noch nicht rein dargestellt.

(1) Ann. Chem. **199**, 338. — (2) Ann. Chem. **196**, 299. — (3) JB. f. 1878, 926. — (4) JB. f. 1868, 774. — (5) JB. f. 1868, 776.

C. Hartwich (1) hat eine als *Birnengallen* bezeichnete Gattung der *chinesischen Gallen* mikroskopisch untersucht und deren Gerbstoffgehalt zu 72 Proc. bestimmt.

Witstein und von Mueller (2) haben eine Zusammenstellung der Eigenschaften der *vegetabilischen Oele* veröffentlicht.

C. T. Kingzett (3) hat eine Fortsetzung Seiner (4) Untersuchungen über die *Oxydation ätherischer Oele* veröffentlicht. Verschiedene ätherische Oele, ja selbst verschiedene Arten von Terpentinöl nehmen, wenn sie mit Wasser und Luft in Berührung kommen, in gleichen Zeiten verschiedene Quantitäten von Sauerstoff auf; die wässerige Lösung hinterläfst beim Verdampfen eine dunkle amorphe Masse, welche durch concentrirte Schwefelsäure roth gefärbt wird und nach der Formel $C_{10}H_{18}O_3$ zusammengesetzt ist. Diese Substanz hinterläfst, einmal durch Abdampfen gewonnen, beim neuerlichen Auflösen in siedendem Wasser ungefähr 5 Proc. Unlösliches, das mit Schwefelsäure selbst nach Zugabe von Zuckerlösung nur eine schwache Purpurfärbung zeigt, während der im Wasser lösliche Theil durch Schwefelsäure sehr schön und intensiv roth gefärbt wird; diese Substanz reducirt Fehling'sche Lösung und wirkt stark antiseptisch. Der durch Abdampfen der wässerigen Lösung gewonnene Rückstand liefert beim Destilliren einen krystallinischen Körper und ein dickes Oel, im Rückstande bleibt eine pechartige Masse. Die durch Behandeln von russischem Terpentinöl mit Luft und Wasser erhaltene wässerige Flüssigkeit, *Sanitas* genannt, lieferte beim Eindampfen nach Zusatz von Aetznatron eine weiche harzartige Masse, aus der sich beim Ansäuern ein Oel abschied, während bei der Destillation Essigsäure überging.

C. T. Kingzett (5) führt die *sanitären Wirkungen* der *Eucalyptus-* und *Pinusarten* entgegen den älteren Hypothesen einzig und allein darauf zurück, dafs das aus den Blättern dieser

(1) Arch. Pharm. [3] **14**, 524. — (2) Monit. scientif. [3] **9**, 1298. — (3) Chem. News **39**, 279. — (4) JB. f. 1876, 906; f. 1877, 955. — (5) Chem. News **40**, 183.

Bäume verdampfende ätherische Oel bei der Berührung mit Sauerstoff und Feuchtigkeit sowohl Wasserstoffhyperoxyd, als Campherderivate erzeugt, welche antiseptische Eigenschaften besitzen. Er rechnete aus, dafs die Wälder, welche die genannten Bäume enthalten, ganz enorme Massen von Wasserstoffhyperoxyd und Campherderivaten in jedem Augenblicke liefern.

J. Brakeley (1) macht einige Mittheilungen über die sehr primitiv eingerichteten Destillationsapparate zur Gewinnung des *Gaultheriaöles* und über die Ausbeute, welche ungefähr 0,7 Proc. vom Gewichte der Blätter beträgt.

Nach Gintl (2) stammen die verschiedenen Handelssorten von *Geraniumöl* von *Pelargonium*- und *Andropogon*-Species her. Das echte deutsche Geraniumöl und das französische *Oleum palmae rosae* werden durch Destillation der Blätter und Blüthen von *Pelargonium Radula* gewonnen; dieses Oel ist farblos, bisweilen schwach grünlich, gelblich oder bräunlich gefärbt, siedet bei 216 bis 220°, erstarrt bei 16° und ist rechtsdrehend. Das sogenannte algerische Rosenöl stammt von *Pelargonium roseum* und *Pelargonium odoratissimum*, es ist dem französischen Oel in vielen Stücken ähnlich, aber linksdrehend. Das türkische Geraniumöl ist das ätherische Oel von *Andropogon Pachnodes*, einer in Ostindien, Persien und Arabien einheimischen Pflanze. Das Palmae rosae-Oel enthält aufser Pelargonsäure *Geraniol* $C_{10}H_{18}O$, das isomer mit Borneol ist; dieses ist eine angenehm nach Rosen riechende Flüssigkeit, die bei 232° siedet und mit Chlorzink destillirt Geranien $C_{10}H_{16}$ liefert. — Echtes Rosenöl wird durch Joddämpfe nicht verändert, während Geraniumöl und Andropogonöl sich braun färben. Die drei Oele nehmen, wenn sie mit dem gleichen Volumen concentrirter Schwefelsäure gemengt werden, eine braune Farbe an, das Rosenöl behält dabei seinen Geruch, das Geraniumöl riecht dann heftig abstofsend, das Andropogonöl nimmt einen starken Fettgeruch an. Dämpfe von salpetriger Säure färben das Geraniumöl apfelgrün, die beiden andern Oele dunkelgelb, das Andropogonöl am intensivsten.

(1) Pharm. J. Trans. [3] 10, 224. — (2) Pharm. J. Trans. [3] 10, 24.

H. Köhler (1) hat bei der Untersuchung der *ätherischen Oele* von *Gaultheria punctata* und *Gaultheria leucocarpa* constatirt, dafs dieselben im Wesentlichen aus *Salicylsäuremethylester* bestehen, wie das Oel von *Gaultheria procumbens*.

E. Jahns (2) untersuchte ein *Cretisch-Dostenöl*, das durch Destillation aus den Blüthenähren von *Origanum hirtum* gewonnen war; die Ausbeute betrug ungefähr 2,8 Proc.; das Oel war röthlichgelb, nicht sehr dünnflüssig, von aromatischem, thymianähnlichem Geruche, reagirte neutral und besafs ein spec. Gewicht von 0,951 bei 15°; es war sehr schwach linksdrehend. Das Oel liefs sich durch Behandlung mit Natronlauge trennen in ein Gemenge von Kohlenwasserstoffen und ein Phenol; das Gemenge von Kohlenwasserstoffen enthielt mehrere Terpene, die nicht näher untersucht wurden und vielleicht eine geringe Menge Cymol. Das Phenol des Origanumöles ist in reinem Zustande dickflüssig, von schwachem, eigenthümlichem, beim Erwärmen stechendem Geruch, siedet bei 236 bis 237° (corrigirt), ist optisch inactiv und hat das spec. Gew. 0,981 bei 15°; in einer Kältemischung erstarrt es bei — 5 bis — 10° und schmilzt dann bei + 1,5 bis + 2°. In Wasser ist dieses Phenol kaum löslich, leicht dagegen in Alkohol, Aether und nicht concentrirter Natronlauge; der alkalischen Lösung wird es durch Aether entzogen. Eine weingeistige Lösung des Phenols giebt mit einer Spur Eisenchlorid eine blaugraue, mit mehr Eisenchlorid eine gelbgrüne Färbung; die Analyse ergab die Formel $C_{10}H_{14}O$ und die weitere Untersuchung erwies das Phenol als ein *Carvacrol*. Dargestellt und untersucht wurden folgende Derivate dieses Carvacrols: Carvacrolnatrium, Carvacrolsulfosäure, sowie deren Salze mit Baryum, Kalium, Silber, Magnesium, Natrium und Calcium. Bei der Destillation der Carvacrolsulfosäure mit Braunstein und verdünnter Schwefelsäure wurde Thymochinon erhalten. Das Origanumcarvacrol gab bei der Behandlung mit Phosphorpentachlorid phosphors. Carvacrol und Chlorcymol, das bei der Oxydation in *Chlor-p-toluylsäure* vom Schmelzpunkte 194 bis 195°

(1) Ber. 1879, 246. — (2) Arch. Pharm. [3] 15, 1.

überging. Beim Erwärmen mit Phosphortrisulfid liefert das Origanumcarvacrol neben wenig Thiocymol gewöhnliches Cymol, beim Erhitzen mit Phosphorsäureanhydrid wird Propylen abgespalten. Das untersuchte Origanumöl enthielt noch überdiefs eine Spur einer flüchtigen Säure und eines Phenols, das eine rothviolette Eisenreaction giebt. Mehrere aus verschiedenen Quellen bezogene Proben von *Oleum Origani cretici* enthielten alle viel Carvacrol, so dafs dieser Bestandtheil als charakteristisch für das Cretisch-Dostenöl anzusehen sein dürfte; die französischen Origanumöle enthalten kein Carvacrol. Echtes Cretisch-Dostenöl zeigt folgende Reactionen : Es mischt sich mit 90 procentigem Weingeist in jedem Verhältnifs, die Lösung wird entweder grün oder violett. Beim Eintragen von Phosphorpentachlorid in das echte Oel entsteht lebhafte Reaction, nach erfolgter Lösung ist das Oel himbeer- bis bläulichroth; beim Verdünnen mit Weingeist geht die Farbe in blafsgelb über. Eine Lösung von Brom in Chloroform giebt, in genügender Menge zugesetzt, mit den phenolreichen Oelen eine himbeerrothe oder bläulichrothe Färbung, es wurde indefs auch hellblaue und violette Färbung beobachtet. Phenolreiche Origanumöle geben beim Zusammenschütteln mit dem halben Volumen 15 procentiger Natronlauge eine vollkommen klare Mischung.

W. A. Tilden (1) hat das durch Destillation aus frischen Citronenschalen dargestellte ätherische *Citronenöl* untersucht; dasselbe war blafsgelb, hatte bei 20° das spec. Gew. 0,852 und eine 100 mm lange Schichte von zwei verschiedenen Präparaten zeigte im Wild'schen Polaristrobometer eine Drehung von + 58°34′ und + 59°16′. Beim Destilliren gingen zuerst einige Tropfen Wasser über, dann stieg das Thermometer auf 177°, bis 180° war die Hauptmenge überdestillirt, bei 250° war nur noch ein kleiner Rückstand in der Retorte. Aus den einzelnen Fractionen wurden folgende Körper abgeschieden : 1. Ein *Terpen* $C_{10}H_{16}$, welches mit dem Hauptbestandtheil des französischen Terpentinöls in den wesentlichen Eigenschaften überein-

(1) Pharm. J. Trans. [3] 9, 654.

stimmt. 2. Ein charakteristisches Terpen $C_{10}H_{16}$, das *Citren*, siedet, wie das Terpen des Orangenöls, bei 176°, unterscheidet sich jedoch von demselben in einigen Stücken. 3. *Cymol*. 4. Eine sauerstoffhaltige, über 200° siedende, rechtsdrehende Verbindung von der Zusammensetzung $C_{10}H_{18}O$. Der dickliche Destillationsrückstand besteht zum Theil aus polymeren Kohlenwasserstoffen $(C_{10}H_{16})_n$ und wahrscheinlich aus einem zusammengesetzten Aether $C_{10}H_{17}(C_2H_3O)O$, der sich in der Hitze in Essigsäure und $C_{10}H_{16}$ zersetzt. J. Moss (1), der das Oel für die Untersuchung destillirt hat, macht einige Angaben über die Art der Destillation und über die Ausbeute.

Bruylants (2) hat das *ätherische Oel* von *Rosmarinus officinalis* untersucht; im frischen Zustande ist es farblos, beim Aufbewahren wird es dunkel und dick, es mischt sich mit 85 procentigem Alkohol in allen Verhältnissen, riecht stark nach Rosmarin, schmeckt campherartig brennend, ist linksdrehend und hat bei 12° das spec. Gew. 0,885. Es siedet zwischen 150 und 260°; bei der fractionirten Destillation kann man leicht drei Fractionen gewinnen, die erste von 150 bis 180°, die zweite von 180 bis 210°, die dritte von 210 bis 260°. Die erste Fraction liefert durch wiederholte Rectification über Natrium ein bei 157 bis 160° siedendes linksdrehendes *Terpen* $C_{10}H_{16}$, das sich mit Jod verbindet, bei der Destillation dieser Verbindung *Cymol* und bei der Oxydation mit Salpetersäure *γ-Toluylsäure* liefert. Aus der zweiten Fraction konnte durch sorgfältige Destillation eine bei 200 bis 205° siedende Flüssigkeit abgeschieden werden, aus der sich beim Abkühlen Krystalle vom Schmelzpunkt 176° und Siedepunkt 204° abschieden, die alle Eigenschaften des Laurineen*camphers* besafsen; aufser dem Campher enthielt diese Fraction *Tereben*. Aus der dritten Fraction krystallisirte beim Abkühlen eine grofse Menge von Borneol heraus. Das Rosmarinöl enthält demnach ungefähr 80 Proc. eines linksdrehenden Kohlenwasserstoffs $C_{10}H_{16}$ 4 bis 5 Proc. *Borneol* und 6 bis 8 Proc. Campher. Durch Einwirkung von concentrirter Schwefel-

(1) Pharm. J. Trans. [3] 9, 798. — (2) Pharm. J. Trans. [3] 10, 327.

säure auf Rosmarinöl entsteht eine Mischung von Cymol und einem Terpen, durch Oxydation mit Chromsäure entsteht wenig Campher, Ameisensäure, Essigsäure und Terephtalsäure. Die Ausbeute an Rosmarinöl ist abhängig von dem Orte, an dem die Pflanze wächst; Rosmarin aus der Nähe von Paris giebt nur 0,14 bis 0,16 Proc. Oel, Rosmarin aus Südfrankreich dagegen 0,3 Proc.

R. Fittig (1) theilt die Resultate einer von J. Köbig ausgeführten Untersuchung des *Römisch-Camillenöls* mit, derzufolge dieses Oel kein Aldehyd und kein Terpen enthält, sondern ein Gemenge verschiedener zusammengesetzter Aether ist; von diesen wurden nachgewiesen : *Isobuttersäureïsobutyläther, Angelicasäureïsobutyläther, Angelicasäure-* und *Tiglinsäureamyläther* und die *Angelicasäure-* und *Tiglinsäureäther* eines neuen *Hexylalkohols* und des als Terpenalkohol erkannten *Anthemols.*

C. Hartwich (2) beschreibt eine in neuerer Zeit in den Handel kommende Sorte von *Gambir-Catechu.* Groſse oblonge 2 Ctr. schwere Blöcke derselben sind, wie auch das Acacien-Catechu, in Matten verpackt; die Masse erscheint auf dem Bruche matt, heller und dunkler braun marmorirt, wenig lückig. Unter dem Mikroskope zeigt es viele Catechinkrystalle, spärliche Pflanzenreste und Krystalle von Calciumoxalat. Der Gehalt an Gerbstoff beträgt 45 bis 46 Proc.

B. Hirsch (3) hat die unter dem Namen *Balsamum antarthriticum Indicum* bekannte ölige Flüssigkeit, welche von *Eperua falcata* herstammen soll, untersucht und darin Wasser mit einer kleinen Menge flüchtiger organischer Säuren, Harzsäure und unverseifbares Oel gefunden. Nach Versuchen von Hirsch giebt es kein Mittel, aus dem trockenen, der Rindenschicht beraubten Stammholz der Eperua einen Auszug oder ein Fabrikat herzustellen, welches die Eigenschaften des genannten Balsams besitzt; es müſste also daran gedacht werden,

(1) Ann. Chem. **195**, 92. — (2) Arch. Pharm. [3] **14**, 524. — (3) Arch. Pharm. [3] **15**, 27.

dafs der Balsam aus der Rindenschicht oder aus anderen Theilen der Pflanze bereitet wird.

Dragendorff (1) hat beobachtet, dafs sich aus einem durch Destillation gewonnenen *Oele* von *Pinus Pumilio*, welches in einer halbgefüllten Flasche aufbewahrt war, nach jahrelangem Stehen ein *krystallinisches Harz* von der Zusammensetzung $C_{20}H_{30}O_3$ abgeschieden hat, das offenbar durch Oxydation aus dem Oele entstanden war. Dragendorff ist der Meinung, dafs die im Laufe der Zeit bei ätherischen Oelen durch Oxydation eintretende Harzbildung der Grund sei, dafs sich alte ätherische Oele in Alkohol nicht mehr klar lösen, sondern eine trübe Lösung geben, während das frische Oel sich klar löst.

Hiland Flowers (2) hat den Milchsaft von *Lactuca canadensis* zu verschiedenen Jahreszeiten untersucht; Er fand, dafs dieser Milchsaft vom Juli an bittere Stoffe enthält und zur Bereitung eines wirksamen *Lactucariums* ganz geeignet ist. Aubergier, der 1843 behauptete, dafs der Milchsaft von Lactuca canadensis keine bitteren Stoffe enthalte, dürfte wahrscheinlich den Milchsaft von noch nicht genügend ausgewachsenen Pflanzen genommen haben.

N. Franchimont (3) theilt die Resultate von Versuchen mit, welche Wigmann mit *Lactucon* angestellt hat. Das aus *Lactuca altissima* dargestellte Lactucarium wurde mit Wasser und Alkohol kalt extrahirt, der Rückstand aus heifsem Alkohol krystallisirt; es wurden Warzen von Lactucon erhalten, die sich als Anhäufungen mikroskopischer Nadeln erwiesen. Der Schmelzpunkt liegt bei 296°, die Zusammensetzung entspricht der Formel $C_{14}H_{24}O$. Durch Einwirkung von Essigsäureanhydrid in der Hitze entsteht kein Acetylderivat; durch Einwirkung von Phosphorpentasulfid wurde ein zwischen 140 und 275° siedendes Gemenge von Kohlenwasserstoffen erhalten; die Fraction von 247 bis 252° entspricht nach der Analyse der Formel $C_{14}H_{22}$. Das Lactucon dürfte homolog mit Campher und mit dem Zeorin sein.

(1) Arch. Pharm. [3] **15**, 50. — (2) Pharm. J. Trans. [3] **10**, 44. — (3) Ber. 1879, 10.

J. Morel (1) hat Seine (2) Zusammenstellung über botanische Abstammuug, Gewinnung, Eigenschaften, chemische Zusammensetzung und Verwendung der *Coniferenharze* und ihrer Producte fortgesetzt und in dieser Forsetzung behandelt : *Bernstein, Dammar, Kauriharz.*

F. W. Branson (3) stellt in einem Aufsatze unter dem Titel Chemie der *Aloë* die wichtigsten Resultate der wissenschaftlichen Arbeiten über diese Drogue zusammen.

Nach J. U. Lloyd (4) erhält das *Podophyllumharz* einen verschiedenen Farbenton, je nachdem man die weingeistige Tinctur der Wurzel mit größeren oder kleineren Wassermengen fällt; nimmt man zur Fällung eine wässerige Alaunlösung, so resultirt ein Harz von grünlichgelber Farbe.

D. Costelo (5) hat die in Form von Klumpen, Röhren und Pulver in den Handel gelangenden Sorten von *Gummigutt* untersucht und gefunden für je 10 g :

	Harz	Gummi	Verunreinigungen
Klumpen	6,76	2,74	0,38
Röhren	7,93	1,945	0,015
Pulver	7,66	2,25	0,07.

Das durch Wasser ausgezogene Gummi gab bei der Behandlung mit Salpetersäure einen krystallisirenden Körper und eine amorphe, rothbraun gefärbte Substanz.

G. L. Ciamician (6) erhielt bei der Destillation des vom Gummi getrennten Harzes vom *Ammoniakgummiharz* mit Zinkstaub *o-Aethylphenolmethyläther* (der durch Erhitzen mit alkoholischer Kalilauge gespalten wird und dann Orthoäthylphenol liefert), *m-Xylol, p-Xylol, m-Aethyltoluol,* außerdem einen Kohlenwasserstoff von der Formel $C_{13}H_{20}$, der seinem Verhalten nach als ein höheres homologes Glied der Benzolreihe angesehen werden kann.

(1) Pharm. J. Trans. [3] 9, 673, 714. — (2) JB. f. 1878, 983. — (3) Pharm. J. Trans. [3] 9, 716. — (4) Pharm. J. Trans. [3] 10, 70. — (5) Pharm. J. Trans. [3] 9, 1022. — (6) Wien. Acad. Ber. (2. Abth.) 79, 317; Ber. 1879, 1658.

N. Arata (1) hat die Resultate Seiner (2) Untersuchungen über das *Harz von Quebracho colorado* nun ausführlich veröffentlicht.

R. Rother (3) hat durch Versuche festgestellt, dafs das Gelatiniren der *Kinotinctur* wesentlich durch den Luftzutritt verursacht wird; Er empfiehlt zur Darstellung einer haltbaren Tinctur verdünnten Weingeist anzuwenden und die filtrirte Tinctur in vollkommen gefüllten, dicht verkorkten Flaschen aufzubewahren.

A. Meyer (4) hat einen Aufsatz über *Japantalg* veröffentlicht, in welchem dessen Abstammung, die Beschreibung der Mutterpflanzen, Gewinnung, die physikalischen Eigenschaften, die Unterscheidungsmerkmale bezüglich anderer Wachs- und Talgarten, die technische Verwendung, endlich die *Entstehung des Wachses* (5) in den Wachszellen behandelt sind.

Thierchemie.

Ueber den *Einflufs verschiedener Lichtarten auf die Entwicklung der Thiere* hat E. Yung (6) experimentirt.

d'Arsonval (7) hebt hervor, dafs bei allen Wärmebestimmungen im thierischen Körper die Thermometrie mit der Calorimetrie Hand in Hand gehen müsse, wenn die Resultate mit Nutzen für die Physiologie oder Pathologie verwerthet werden sollen; Er hat nun ein calorimetrisches Verfahren zur Ermittlung der *thierischen Wärme* angegeben, welches gestattet, die gesammte producirte Wärme eines Thieres Tage, ja Wochen lang zu beobachten und graphisch zu registriren.

G. A. Hirn (8) hat kritische Betrachtungen über die

(1) Gazz. chim. ital. **9**, 90. — (2) JB. f. 1878, 984. — (3) Pharm. J. Trans. [3] **10**, 89. — (4) Arch. Pharm. [3] **15**, 97. — (5) Daselbst [3] **15**, 514. — (6) Arch. ph. nat. [3] **1**, 209. — (7) Compt. rend. **89**, 446. — (8) Compt. rend. **89**, 687, 833.

Experimente zur Bestimmung der *menschlichen Wärme* veröffentlicht.

C. Friedländer und E. Herter (1) haben im Anschlusse an Ihre (2) Untersuchungen über die Wirkung der Kohlensäure nunmehr die *Wirkung des Sauerstoffmangels auf den thierischen Organismus* studirt. Folgende hauptsächliche Erscheinungen wurden bei der Kohlensäurevergiftung einerseits und bei der Sauerstoffentziehung anderseits an den Thieren beobachtet : A. Sowohl die Kohlensäurevergiftung als der Sauerstoffmangel bewirkt : 1) Dyspnoe, 2) Blutdrucksteigerung, 3) Herabsetzung der Sauerstoffaufnahme. B. Der Kohlensäurevergiftung ist eigenthümlich : 4) Herabsetzung der Kohlensäureausscheidung, 5) die rasche Lähmung der motorischen und sensorischen Nervencentra. C. Dem Sauerstoffmangel ist eigenthümlich : 6) das Auftreten heftiger Reizerscheinungen, kurz ante mortem. Ad 1. Die Dyspnoe setzt in beiden Fällen nahezu eben so schnell ein, bei Kohlensäurevergiftung bleibt sie aber nur relativ kurze Zeit bestehen, die Athmung sinkt bald unter die normale Gröſse, fällt dann continuirlich, aber langsam auf Null bis zum Tode. Bei Sauerstoffentziehung bleibt die Dypsnoe sehr lange hoch, erst kurz vor dem Tode sinkt die Athmung ab. Ad 2. Der Blutdruck zeigt bei der Kohlensäurevergiftung gewöhnlich eine kurz dauernde primäre Senkung, ehe er ansteigt; bei Sauerstoffentziehung fehlt diese Erscheinung; ferner ist die durch Sauerstoffentziehung bedingte Drucksteigerung im allgemeinen bedeutender und dauert länger, als bei der Kohlensäurevergiftung. Das nachträgliche Sinken des Blutdruckes tritt bei der Sauerstoffentziehung erst kurz ante mortem ein und schreitet dann rasch fort, während bei der Kohlensäurevergiftung die Absenkung relativ früher eintritt und dann nur sehr allmählich zunimmt. Ad 3 und 4. In beiden Fällen ist die Sauerstoffaufnahme herabgesetzt, bei der Kohlensäurevergiftung in sehr hohem Grade und zwar wegen des verminderten Sauerstoffbedürfnisses des Körpers,

(1) Zeitschr. physiol. Chem. 3, 19. — (2) JB. f. 1878, 1007.

bei der Sauerstoffentziehung in geringerem Maſse und zwar im wesentlichen aus physikalischen Gründen. Die Kohlensäureausscheidung ist bei der Kohlensäurevergiftung ebenfalls erheblich verringert, erscheint dagegen bei dem Sauerstoffmangel so gut wie unverändert. Ad 5. Der Kohlensäurevergiftung eigenthümlich ist das rasche Verlöschen der Reflexthätigkeit und der willkürlichen Bewegungen, welches bei hohen Kohlensäuredosen schon innerhalb der ersten Minuten beobachtet wird; bei der Sauerstoffentziehung bleibt die Sensibilität und Motilität lange Zeit unverändert, Schwächung und vollständiges Aufhören derselben tritt erst kurze Zeit vor dem Tode ein. Ad 6. Bei Sauerstoffentziehung zeigen sich, dem Moment des Todes vorangehend und denselben ankündigend, heftige Reizerscheinungen bis zu eigentlichen Krämpfen, gleichzeitig mit dem raschen Absinken des Blutdruckes und der Respiration, während bei der Kohlensäurevergiftung der Moment des Todes niemals durch besondere Erscheinungen gekennzeichnet wird; der Tod tritt als allmähliches Erlöschen sämmtlicher Functionen ein. In einem Anhang wird noch über gemischte Zustände von Sauerstoffmangel und Kohlensäurevergiftung berichtet. Durch einen Versuch wird gezeigt, daſs die gleichzeitige Kohlensäureanhäufung an dem Gange der Erstickungserscheinungen so gut wie nichts ändert, auch wenn die Erstickung langsam im Laufe mehrerer Stunden sich entwickelt. Bei pathologischen Zuständen, wo durch Störungen in den Respirations- oder Circulationsorganen eine sehr allmähliche Erstickung herbeigeführt wird, mag immer der Sauerstoffmangel als das dominirende Moment betrachtet werden.

Unter Benutzung der von Herter gefundenen Resultate macht F. Hoppe-Seyler (1) Bemerkungen über die *Ursache der Athembewegungen*, in welchen besonders die darauf bezügliche Hypothese von Pflüger kritisirt wird.

E. Pfeiffer (2) hat einen Aufsatz über die *Rolle der Mineralbestandtheile* namentlich der *Alkalisalze* im menschlichen

(1) Zeitschr. physiol. Chem. 3, 105. — (2) Arch. Pharm. [3] 15, 427.

Organismus veröffentlicht, in welchem besonders die Frage der Nothwendigkeit des Kochsalzgenusses erörtert wird.

Hamilton C. Bowie (1) nimmt mit Voit den *täglichen Eiweifsbedarf für einen mittleren Arbeiter* zu 118 g an; unter einem solchen Arbeiter wird ein kräftiger jüngerer Mann verstanden, der vermöge seines Körperbaues eine mittlere (nicht zu grofse und nicht zu geringe) Arbeit zu leisten vermag und auch leistet.

H. Weiske, M. Schrodt und St. v. Dangel (2) haben die *Bedeutung des Asparagins für die thierische Ernährung* durch Fütterungsversuche studirt; es hat sich dabei ergeben, dafs das Asparagin für die thierische Ernährung eine bestimmte Bedeutung hat und ebenso wie z. B. der Leim ein Nahrungsstoff ist, der eiweifsersparend zu wirken und dadurch bei eiweifsarmer Fütterung Eiweifsansatz herbeizuführen vermag.

L. Lewin (3) hat durch *Fütterungsversuche an Hunden* nachgewiesen, dafs das *Glycerin* nicht eine Verminderung, sondern bei grofsen Dosen eine Erhöhung des Eiweifsumsatzes und eine vermehrte Harnausscheidung bewirkt; es besitzt demnach keine eiweifsersparende Wirkung, ob es fettersparend wirkt, müfste durch Controlirung der Kohlenstoffausscheidung mit dem Respirationsapparate entschieden werden. N. Tschirwinsky (4) hat die Versuche von Lewin wiederholt und deren Resultate bestätigt gefunden. Er beobachtete selbst bei Darreichung grofser Mengen von Glycerin niemals Hämoglobinurie, dagegen wurden in einzelnen Fällen bis zu 60 Proc. und selbst darüber von dem dargereichten Glycerin unverändert im Harn ausgeschieden.

J. Seegen und J. Nowak (5) sind durch Versuche über die *Ausscheidung von gasförmigem Stickstoff aus den im Körper umgesetzten Eiweifsstoffen* zu den folgenden Ergebnissen gelangt: 1) In allen Versuchen hat eine gasförmige Stickstoffausscheidung aus dem Thierkörper stattgefunden und ist durch dieses Er-

(1) Zeitschr. Biolog. **15**, 459. — (2) Zeitschr. Biolog. **15**, 261. — (3) Zeitschr. Biolog. **15**, 243. — (4) Daselbst **15**, 252. — (5) Pflüger's Arch. Physiol. **19**, 347.

gebnifs unzweifelhaft festgestellt, dafs der thierische Organismus im Stande ist, einen Theil des aus der Umsetzung der Albuminate frei werdenden Stickstoffs in Gasform auszuscheiden. 2) Die Stickstoffausscheidung wächst mit der Dauer des Versuches, sie wächst ferner mit dem Körpergewicht des Thieres. Das Anwachsen der Stickstoffausscheidung ist für dasselbe Thier in ziemlich engen Grenzen der Dauer des Versuches und dem Gewichte des Versuchsthieres proportional. 3) In den Versuchen ergaben Kaninchen die kleinste Stickstoffausscheidung, sie schwankt zwischen 4 und 5 mg pro Stunde und kg des Thieres. Die Stickstoffausscheidung bei den übrigen Versuchsthieren schwankt zwischen 7 und 9 mg pro Stunde und kg Thier. 4) Die Gesammtstickstoffausscheidung war in einzelnen Versuchen sehr bedeutend. Die gröfste Stickstoffziffer (bei fünf Kaninchen mit 98stündiger Versuchsdauer) betrug 4,7 g. Auf Grundlage dieser Thatsachen kann man sich über das Mengenverhältnifs der Ausscheidung des gasförmigen Stickstoffs zu der des Gesammtstickstoffs eine Vorstellung machen. Nach dem Mittel der Versuche würde ein Hund von 30 kg Körpergewicht in 24 Stunden 5,76 g Stickstoff als Gas ausscheiden. Erhält dieses Thier täglich 1500 g Fleisch mit 4 Proc. Stickstoff und befindet sich dasselbe im Beharrungszustande, setzt es also die ganze Einnahme um, dann werden von den eingeführten 60 g Stickstoff 5,7 g, das sind 9,5 Proc. in Gasform ausgeschieden. Es könnte sein, dafs unter verschiedenen Bedingungen die Ausscheidung gasförmigen Stickstoffs steigt oder fällt, dafs sie z. B. während der Arbeit bedeutender ist, als während der Ruhe, darüber müfsten ausgedehnte Untersuchungen Aufschlufs geben; soviel ist aber nach der Ansicht von Seegen und Nowak gewifs, dafs jeder Schlufs über den Stickstoffumsatz sowie jede Stickstoffbilanz unberechtigt ist, wenn nicht die Ausscheidung des gasförmigen Stickstoffs mit in Rechnung gezogen wird.

M. Abeles (1) verwendet bei der Darstellung des *Glycogens*

(1) Zeitschr. anal. Chem. 1878, 500; medic. Centr. 1878, 268; Wien. medic. Jahrb. 1877, 551.

aus thierischen Organen zur Abscheidung der in den Lösungen befindlichen Eiweifssubstanz Chlorzink. Durch Versuche an Thieren wurde ermittelt, dafs der *Glycogengehalt des Muskels unter der Einwirkung von Curare* nicht abnimmt. Endlich hat Abeles noch die *Barytverbindung* des *Glycogens* untersucht, welche durch Barytwasser aus Glycogenlösungen gefällt wird, Er fand dieselbe entsprechend der Formel $C_{18}H_{30}O_{15}Ba$ zusammengesetzt.

K. Maydl (1) hat zur Beantwortung der Frage nach der *Abstammung des Glycogens* Fütterungsversuche mit 1) Fleisch und Kartoffeln, 2) Glycerin, 3) Inulin, 4) Stärkemehl angestellt und das Leber- und Muskelglycogen der Versuchsthiere untersucht, indem Er die Menge des Zuckers bestimmte, der beim Kochen mit Säure aus dem Glycogen entstand und sowohl das Drehungsvermögen, als das Reductionsvermögen des Zuckers bestimmte. Da sich Uebereinstimmung aller Resultate zeigte, so spricht sich Maydl für die Ersparnifshypothese aus, nach welcher das Glycogen aus Eiweifs entsteht und die verfütterten Kohlehydrate das Glycogen nur vor weiterem Zerfalle schützen.

B. Demant (2) hat zur Entscheidung der Frage, ob die postmortale *Zersetzung des Glycogens* im Muskel als ein Procefs aufzufassen sei, der durch ein Ferment bedingt wird, die Hinterläufe frisch getödteter Kaninchen mit 1procentiger Kochsalzlösung durchgespült und hierauf zu verschiedenen Zeiten quantitative Bestimmungen des Glycogens im Muskel vorgenommen; das Ergebnifs der Versuche war, dafs das Phenol die postmortale Zersetzung des Glycogens auf längere Zeit aufhebt und dafs somit die Umwandlung des Glycogens im Muskel als ein Gährungsprocefs aufgefafst werden kann, der durch ein Ferment hervorgerufen wird, das wahrscheinlich beim Absterben des Muskels entsteht.

Nach E. v. Wolff's (3) Untersuchungen über *Fettbildung*

(1) Zeitschr. physiol. Chem. 3, 186. — (2) Zeitschr. physiol. Chem. 3, 200. — (3) Dingl. pol. J. 234, 481; Landw. Jahrb. 1879, 661.

im Thierkörper enthielt ein Hammel vor und ein gleicher nach 70 tägiger Mästung :

	trockene fettfreie Fleischsubstanz	trockenes Fett	frische Knochen	frische Sehnen	
Nicht gemästet	2465	5406	2530	2488	g
Gemästet	2485	15077	2566	1818	„

Der gemästete Hammel hatte ferner noch einen Zuwachs von 1000 g Wolle, sowie in den Abfällen etwa 200 g Fett mehr, als der andere. Da nun das in den 70 Tagen gereichte Futter nur 2554 g Rohfett (Aetherextract) und 9490 g Eiweifs enthielt, aus dem höchstens 4878 g Fett hätten entstehen können, so mufsten täglich etwa 50 g Fett aus den resorbirten Kohlehydraten des Futters gebildet sein.

H. Schimanski (1) hat den *Inanitions-* und *Fieberstoffwechsel der Hühner* untersucht. Es ergab sich, dafs die Eiweifszersetzung im Organismus hungernder Hühner im Grofsen und Ganzen denselben Gesetzen folgt, welche von Schmidt, Voit und Falk für Säugethiere ermittelt sind. Dagegen wurde abweichend von letzteren gefunden : 1) dafs eine Periode gesteigerten Eiweifszerfalles auch eintreten kann bei Hühnern, deren Fettvorrath noch lange nicht verbraucht ist; 2) dafs eine dritte Periode, in welcher die Eiweifszersetzung wieder sinkt, wie sie Falk sub finem vitae beobachtete, bei Hühnern niemals oder höchstens am letzten und vorletzten Lebenstage einzutreten scheint. Durch subcutane Eiterinjectionen steigt bei Hühnern die Temperatur merklich an und es tritt bei dem fiebernden Huhn vermehrte Eiweifszersetzung ein.

H. Weiske (2) liefert in einem Nachtrage zu Seinen (3) Untersuchungen über das *Verhalten der Rohfaser* im *Verdauungsapparate der Gänse* durch Analysen der aus den Fäces dargestellten Rohfaser den Beweis, dafs von den Gänsen keine Rohfaser resp. Cellulose verdaut wird.

M. Rubner (4) hat die Ergebnisse umfassender Unter-

(1) Zeitschr. physiol. Chem. **3**, 396. — (2) Landw. Vers.-Stat. **24**, 211. — (3) JB. f. 1878, 987. — (4) Zeitschr. Biolog. **15**, 115.

suchungen über die *Ausnutzung einiger Nahrungsmittel im Darmkanale des Menschen* veröffentlicht.

A. Will (1) zieht aus Versuchen über *Fettresorption* den Schlufs, dafs gemäfs der von Perewoznikoff (2) entwickelten Anschauung die Fette nicht in Form von Emulsionen als Fettkügelchen aufgenommen werden, sondern dafs sie innerhalb des Darmrohrs zuerst zersetzt und in Glycerin und Fettseifen verwandelt werden, welche in Wasser löslich, auf dem Wege der Diffusion in das Epithelprotoplasma eindringen, um daselbst aufs neue als Fettregeneratoren zu dienen.

M. Rubner (3) hat das von England aus in den Handel gebrachte *Fluid Meat* untersucht, welches als Nahrungsmittel angepriesen wird, das alle nährenden Bestandtheile des Fleisches aufser Fett in flüssiger Form enthalten und keiner Magenverdauung bedürfen soll, um nährend zu wirken. Es enthält :

Wasser	20,8	Proc.	
Feste Stoffe . . .	79,2	„	
Asche	14,8	„	(mit 10 Proc. ClNa)
Organisches . . .	64,4	„	
Pepton	23,8	„	
Extractivstoffe . .	40,6	„	

Das Fluid Meat für sich allein ist keine Nahrung, es enthält einen Nahrungsstoff, der in genügender Menge vorhanden, mit der nöthigen Menge der übrigen Nahrungsstoffe eine Nahrung darstellt. Man wird einem Kranken kaum die zur Erhaltung nöthige Menge Fluid Meat beibringen und ein Gesunder wird lieber das wohlschmeckende Fleisch geniefsen, da von einer Ersparung beim Gebrauch des Fluid Meat nicht die Rede sein kann.

E. Voit (4) hat die *Veränderung des Fleisches beim Einpökeln* untersucht. 1000 g frischen Fleisches nehmen auf :

Kochsalz 43,0 g ;

(1) Pflüger's Arch. Physiol. **20**, 255. — (2) Medic. Centr. 1876, 851. — (3) Zeitschr. Biolog. **15**, 485. — (4) Zeitschr. Biolog. **15**, 493.

es werden entzogen :

Wasser	79,9 g	=	10,4	Proc.	des Wassers,
Organische Stoffe	4,8 „	=	2,1	„	der organischen Stoffe,
Eiweifs	2,4 „	=	1,1	„	des Eiweifses,
Extractivstoffe	2,5 „	=	18,5	„	der Extractivstoffe,
Phosphorsäure	0,4 „	=	8,5	„	der Phosphorsäure.

P. Picard (1) hat die Resultate von Experimentaluntersuchungen über Gallensecretion mitgetheilt.

G. Quincke (2) hat Untersuchungen über *Emulsionsbildung und den Einflufs der Galle bei der Verdauung* angestellt und ist dabei zu folgenden Sätzen gekommen : 1) Seifenlösung breitet sich an der Grenzfläche von fetten Oelen mit Wasser oder wässerigen Salzlösungen aus. 2) Durch die Ausbreitung der Seifenlösung entstehen Wirbelbewegungen im Innern des Oels und der umgebenden Flüssigkeit, einzelne Oeltröpfchen werden in die umgebende Flüssigkeit hereingerissen und bilden hier kleine Oelkugeln. 3) Sehr kleine Mengen Seife, die mikroskopisch oder auf andere Weise nicht mehr wahrzunehmen sind, genügen, um die Ausbreitungserscheinungen und die dadurch hervorgerufenen Bewegungen der ganzen Oelmasse herbeizuführen. 4) Fette Oele, welche freie Fettsäure enthalten, bilden in schwacher Sodalösung feste Seife, die sich in der umgebenden Flüssigkeit auflöst und an der Oeloberfläche ausbreitet. 5) Bei bestimmter Concentration der Sodalösung und bestimmter Löslichkeit der gebildeten Seife wiederholt sich die Ausbreitung in bestimmten Perioden und spaltet eine grofse Menge kleiner Oeltröpfchen ab. Diefs erklärt die von Joh. Gad beobachtete freiwillige Emulsionsbildung und die amoeboïden Bewegungen der Oeltropfen in verdünnter Sodalösung. 6) Die Oeltröpfchen sind mit einer dünnen Schicht von fester oder in Wasser gelöster Seife bekleidet, welche durch Molekularwirkung die Oeloberfläche unbeweglicher macht, ein Zusammenfliefsen der Oeltröpfchen verhindert und die Haltbarkeit der Emulsion wesentlich

(1) Compt. rend. 89, 182. — (2) Pflüger's Arch. Physiolog. 19, 129; Phil. Mag. [5] 7, 301.

befördert. 7) Bei den in den Apotheken hergestellten Emulsionen sind die Oeltröpfchen mit einer dünnen Schicht Gummilösung bekleidet, die durch Molekularkräfte an der Oeloberfläche festgehalten wird und das Zusammenfliefsen der kleinen Oeltröpfchen zu gröfseren Oeltropfen verhindert. 8) Bei Ricinusöl scheint eine freiwillige Emulsionsbildung nicht vorzukommen, weil die in Berührung mit Sodalösung entstandenen Seifen zu leicht löslich sind. 9) Die Galle erleichtert die Auflösung der festen Seife und kann dadurch die Emulsionsbildung in der Darmflüssigkeit befördern, unter Umständen auch verzögern. Die Galle vermehrt aber dadurch die Beweglichkeit der Oeloberfläche. 10) Aus Steighöhen in capillaren Glasröhren oder dem Verhalten der Flüssigkeiten in ihren Grenzflächen mit Luft kann man keine Schlüsse auf die Erscheinungen an der Grenze mit anderen Flüssigkeiten oder anderen festen Körpern ziehen. 11) Schaum ist eine Emulsion mit Luft, statt mit Oel. Seine Haltbarkeit ist von denselben physikalischen Bedingungen abhängig, wie die Haltbarkeit der Oelemulsionen.

A. Dupré (1) nimmt für Sich und Anstie die Entdeckung in Anspruch, dafs *thierische Gewebe* bei der Destillation mit Wasser ein *alkoholhaltiges* Destillat liefern, da Sie diese Beobachtung schon vor Jahren mitgetheilt haben.

J. Béchamp (2) fand in *faulem Pferdefleische Alkohol, Essigsäure, Buttersäure* und höhere Homologe. Ebenso fand Er Alkohol in der Leber und dem Gehirn eines Hammels und im Rindsgehirn; diese Organe wurden noch warm dem getödteten Thiere entnommen und sofort untersucht. Auch im Gehirn und Muskel einer Säuferin, die 12 Stunden vor dem Tode kein alkoholhaltiges Getränk zu sich genommen hatte, wurde Alkohol gefunden; die Organe gelangten in diesem Falle 24 Stunden nach dem Tode zur Untersuchung. Da nach diesen Untersuchungen sich Alkohol sowohl in faulen, als in unversehrten thierischen Geweben findet, so wird man nicht berechtigt sein,

(1) Chem. News **40**, 202. — (2) Compt. rend. **89**, 573.

wenn in einem Organ, das einer Leiche entnommen ist, Alkohol gefunden wird, anzunehmen, derselbe sei von aufsen in den Organismus gelangt.

Nach Beobachtungen von W. C. Watson (1) wird die saccharificirende Wirkung des *Speichels* durch Alkohol herabgesetzt, während sie durch kleine Mengen von Säure erhöht wird.

R. von den Velden (2) hat die *Wirkung des Mundspeichels im Magen* untersucht; zunächst constatirt Er an zahlreichen, mit der Magenpumpe entnommenen Proben von Magensaft, dafs in der ersten Zeit der Verdauung, auch bei saurer Reaction, sich freie Salzsäure im menschlichen Magensafte mit Fuchsin, Methylanilinviolett und Tropäolin nicht nachweisen läfst. Der Zeitpunkt des Auftretens freier Salzsäure schwankt bei den einzelnen Individuen und scheint bei gemischter Kost von der Menge der eingeführten Nahrung in erster Linie abhängig zu sein. So lange im Magensafte noch keine freie Salzsäure vorhanden ist, findet noch die diastatische Wirkung des Speichels im Magen statt, diese hört aber mit dem Auftreten freier Salzsäure auf; man hat demnach zwei Stadien der Verdauung im Magen zu trennen, ein erstes, in welchem noch Speichelwirkung stattfinden kann, ein zweites, in welchem das Pepsin allein seine Thätigkeit entfaltet.

Vulpian (3) hat beobachtet, dafs der *Speichel* von solchen Kranken, welche an *Albuminurie* leiden, bedeutend mehr Eiweifs enthält, als der Speichel von anderen Menschen. So wurden gefunden in dem Speichel eines an Albuminurie Leidenden 0,0182 Proc. Eiweifs, in dem Speichel eines Kranken, der kein Eiweifs im Harn hatte, 0,005 Proc.

A. Gabriel Pouchet (4) untersuchte den *Speichel* 1. eines an Bleikolik Erkrankten, 2. eines Diabetikers, der eine Arsenikkur durchmachte. Obwohl nach subcutanen Einspritzungen von

(1) Pharm. J. Trans. [3] **9**, 987; Chem. Soc. J. **36**, 539. — (2) Zeitschr. physiol. Chem. **3**, 205. — (3) Compt. rend. **88**, 1165. — (4) Compt. rend. **89**, 244.

salzs. Pilocarpin grofse Speichelmengen erhalten wurden, so zeigten sie doch bei der Untersuchung keine Spur von Blei und Arsen. Der Speichel des Diabetikers enthielt auch keinen Zucker. In dem Speichel eines an Morbus Brightii Leidenden konnte in Uebereinstimmung mit Vulpian eine erhebliche Menge von Eiweifs nachgewiesen werden.

W. Roberts (1) hat in dem *Pankreassecrete* des Schweines, Rindes und Schafes ein *Ferment* gefunden, das die *Milch gerinnen macht.*

E. H. Bimmermann (2) untersuchte die *Umwandlung der Stärke und ihrer Spaltungsproducte im Organismus.* Die Lösung der betreffenden Substanz wurde einem Kaninchen in eine Jugularvene injicirt, hierauf das vierundzwanzigstündige Harnquantum gesammelt und auf Kohlenhydrate geprüft; dabei ergaben sich folgende Resultate : Maltose wird im Blute theilweise in Traubenzucker verwandelt, theilweise verläfst sie unverändert den Organismus, Lösliche Stärke wird im Blute umgewandelt, im Harn lassen sich als Spaltungsproducte Traubenzucker und Dextrin nachweisen. α-Achroodextrin wird im Blute nur theilweise umgewandelt, im Harn finden sich Dextrose und Maltose. β-Achroodextrin wird zum Theil in Traubenzucker umgewandelt, wahrscheinlich tritt auch Maltose auf, ferner erscheint im Harn Dextrin. γ-Achroodextrin liefert dem Harne keinen Zucker. Die Stärke wird demnach im Blute in derselben Weise umgewandelt, wie durch thierische und pflanzliche diastatische Fermente aufserhalb des Organismus.

R. Böhm und F. A. Hoffmann (3) haben die *Einwirkung von defibrinirtem Blute auf Glycogenlösungen* untersucht; dabei werden *Achrooglycogen* und Zucker gebildet. Während die Umwandlung des Glycogens in Achrooglycogen eine vollständige ist und in verhältnifsmäfsig kurzer Zeit sich vollzieht, erreicht die Zuckerbildung erst innerhalb einer Stunde ihr Maximum, welches

(1) Lond. R. Soc. Proc. **29**, 157. — (2) Pflüger's Arch. Physiol. **20**, 201. — (3) Arch. experim. Pathol. und Pharmakol. **10**, 1.

gegen 30 Proc. der dem angewandten Glycogen entsprechenden Zuckermenge beträgt. Durch gröfsere Blutmengen kann ebensowenig, wie durch länger dauernde Einwirkung desselben eine ergiebigere, diese Zahl überschreitende Saccharification erzielt werden.

E. Herter (1) hat mittelst des Pflüger'schen Aerotonometers die *Spannung des Sauerstoffs im arteriellen Blute* bestimmt und gefunden, dafs dieselbe unter normalen Verhältnissen einem Sauerstoffdrucke von 78,7 mm Quecksilber, entsprechend ungefähr der Hälfte des Sauerstoff-Partiardruckes in der Atmosphäre, das Gleichgewicht hält. Herter ist der Ansicht, dafs die Dissociationsspannung des Oxyhämoglobins auch bei Körpertemperatur unter dem für die Sauerstoffspannung gefundenen Werthe liegt und dafs man somit das arterielle Blut als mit Sauerstoff gesättigt ansehen kann.

G. Bunge (2) hat das *Verhalten der Kalisalze gegen Blut* untersucht. Er versetzte defibrinirtes Rindsblut mit einer Lösung von Kaliumcarbonat und Kaliumphosphat, liefs dann einen Tag bei gewöhnlicher Temperatur im verschlossenen Gefäfse stehen, centrifugirte und untersuchte sowohl Blutkörperchen, als Serum; desgleichen führte Er diese Untersuchungen an dem ursprünglichen, nicht mit Kalisalzen versetzten Blute aus. Die Untersuchung ergab, dafs aus der Zwischenflüssigkeit kein Kali in die Blutkörperchen aufgenommen wird, ferner, dafs die Blutzellen trotz der tiefgreifenden Veränderung in der Zusammensetzung der umgebenden Flüssigkeit und trotz der 23 stündigen Einwirkung dieser veränderten Zwischenflüssigkeit dennoch mit grofser Zähigkeit ihre ursprüngliche Zusammensetzung fast unverändert bewahrt haben.

E. Drechsel (3) benutzte die „*Alkoholdialyse*“, um den *Harnstoff im Blute* zu bestimmen. Hundeblut wurde 4 mm hoch in einen Dialysator gebracht und dieser in Alkohol gesetzt. Nach einigen Stunden wurde die fest gewordene Masse mit

(1) Zeitschr. physiol. Chem. **2**, 98. — (2) Zeitschr. physiol. Chem. **3**, 63. — (3) J. pr. Chem. [2] **19**, 334.

Wasser zerrieben, wieder in den Apparat gebracht und gegen neuen Alkohol die Dialyse fortgesetzt. Die alkoholischen Diffusate wurden mit Oxalsäure versetzt, auf dem Wasserbade bei niederer Temperatur eingedampft, der Rückstand mit Petroleumäther gewaschen, dann in Wasser gelöst, mit kohlens. Kalk eingedampft, mit Alkohol extrahirt, der Alkohol verdampft und endlich im Rückstande nach Bunsen der Harnstoff bestimmt. Aus 100 ccm Blut wurden 0,058 g Harnstoff erhalten; Picard hatte im menschlichen Blute 0,016 g Harnstoff für 100 g Blut gefunden.

Setschenoff (1) theilt mit, dafs gewisse salzartige Verbindungen der Globuline mit Alkalien als die *Kohlensäure absorbirende Blutbestandtheile* anzusehen sind. Dabei soll die Kohlensäure diese salzartigen Verbindungen nicht nur unter Carbonatbildung zersetzen, sondern auch auf die Globuline selbst einwirken und dadurch den letzteren saure Eigenschaften ertheilen.

D. Vitali (2) hat mit Erlaubnifs des Bischofes Scalabrini von Piacenza bei Eröffnung des Grabmales von S. Antonius Martyr., das mindestens seit 260 Jahren nicht berührt wurde, in einem Gefäfse eine mit erdiger Masse gemengte braune Substanz aufgefunden, welche die Reactionen des *Blutes* zeigte und aus der noch *Häminkrystalle* erhalten werden konnten. Auffallend ist die Angabe von Vitali, dafs Er die Häminkrystalle auch ohne Zusatz von Essigsäure und Kochsalz erhalten habe und dafs bei der Spectralbeobachtung die charakteristischen Absorptionsbänder nicht zu sehen waren. Vitali sucht diefs dadurch zu erklären, dafs Er eine bei Luftabschlufs stattgehabte saure Gährung des Blutes annimmt. — H. Schiff (3) bemerkt dazu, dafs Er vor 10 Jahren einen *Blutrückstand* untersuchte, der aus einer vor 100 Jahren angelegten Florentiner Sammlung stammte. Es war eine fast schwarze, hornige Masse, wahrscheinlich der Rückstand von bei gelinder Wärme eingetrocknetem defibrinirten Blute. Die Masse war in einem lose

(1) Ber. 1879, 855. — (2) Ber. 1879, 684. — (3) Daselbst.

verschlossenen Gefäfse aufbewahrt, hatte sich aber fast unverändert erhalten. Die Eiweifskörper waren noch zum grofsen Theile in Wasser löslich, die Lösung ging nach einiger Zeit in Fäulnifs über. Die Blutkrystalle wurden in gröfster Vollkommenheit erhalten und die Spectralbänder waren auch bei starker Verdünnung der wässerigen Lösung noch deutlich. Eine Lösung von 1 Thl. Blut in 6000 bis 7000 Thl. Wasser läfst bei guter Beleuchtung die Absorptionsbänder noch sehr schön hervortreten.

L. Jolly (1) hat eine Untersuchung über die *Vertheilung der Phosphate im Blute* des Rindes ausgeführt und zwar I. in der nach Coagulation des Serums durch Auspressen erhaltenen Flüssigkeit, II. im Serumalbumin, III. im Fibrin, IV. in den Blutkörperchen. Er fand in 100 Gewichtstheilen dieser Untersuchungsobjecte :

	I.	II.	III.	IV.
Alkaliphosphate	0,0426	0,045	0,004	0,046
Kalkphosphat	0,0008	0,038	0,510	0,027
Magnesiaphosphat	—	—	0,140	—
Eisenphosphat	0,0016	0,263	0,530	0,988
Eisenoxyd	0,0026	—	—	—
Summe der Phosphate	0,0450	0,346	1,184	1,061.

Die Resultate für II., III. und IV. beziehen sich auf 100 Gewichtstheile Trockensubstanz.

P. Cazeneuve (2) macht darauf aufmerksam, dafs die von Cl. Bernard zur Bestimmung des *Zuckers* im *Blute* angewandte Methode fehlerhaft ist und dafs daraus die abweichenden Resultate zu erklären sind, welche Bernard und andere Forscher erhielten.

F. W. Pavy (3) hält die von Bernard angewendete Methode zur Bestimmung des *Zuckers im Blute* für fehlerhaft und hat nach einer neuen Methode Zuckerbestimmungen im Blute ausgeführt, deren Ergebnisse mit den von Ihm (4) früher publicirten Resultaten stimmen. Das Verschwinden des Zuckers

(1) Compt. rend. **88**, 756. — (2) Compt. rend. **88**, 595. — (3) Lond. R. Soc. Proc. **28**, 520. — (4) JB. f. 1877, 993.

im Blute aufserhalb des Organismus findet allmählich statt durch gewöhnliche Zersetzung. Aufser dem Zucker scheint im Blute noch eine reducirende Substanz zu existiren, welche selbst durch die Fäulnifs nicht zerstört wird; auf Zucker (nach dem Reductionsvermögen) berechnet, beträgt diese Substanz 0,2 bei 0,3 für 1000 Blut; man wird demnach bei quantitativen Zuckerbestimmungen diese Substanz in Rechnung zu nehmen haben. Wenn man einen Luftstrom durch Blut leitet, so beobachtet man keine bemerkenswerthe Oxydationswirkung der Luft auf den Zucker.

G. Hüfner (1) hat Seine (2) Untersuchungen über den *Blutfarbstoff* fortgesetzt und nun ein Verfahren mitgetheilt, mittelst dessen unter Anwendung des Spectrophotometers Hämoglobin und Oxyhämoglobin nebeneinander quantitativ bestimmt werden können. Die bezügliche Abhandlung enthält auch die Resultate von neuen Bestimmungen der optischen Constanten des Hämoglobins und Oxyhämoglobins.

L. Jolly (3) ist der Ansicht, dafs das *Eisen im Hämoglobin* als Phosphat enthalten sei.

P. Giacosa (4) hat die *Wirkung des Amylnitrits auf das Blut* untersucht. Einem Hunde, der Dämpfe von Amylnitrit eingeathmet hatte, wurde aus der Jugularis Blut entnommen; dasselbe war dunkel gefärbt und gerann vollständig; das abgegossene Serum war hell, es enthielt keinen Blutfarbstoff in Lösung. Durch Extrahiren des Coagulums mit Wasser wurde eine dunkle Lösung erhalten, in der sich neben Oxyhämoglobin sehr deutlich Methämoglobin nachweisen liefs; das letztere war in dem Blute nach längerer Zeit, selbst bis zum Eintritte der Fäulnifs noch zu erkennen. Am Tage, nachdem das Thier Dämpfe von Amylnitrit eingeathmet hatte, zeigte eine neuerdings entnommene Blutprobe wieder normale Beschaffenheit. Dieselbe Wirkung auf das Blut, wie Amylnitrit haben salpetrige Säure

(1) Zeitschr. physiol. Chem. 3, 1. — (2) JB. f. 1877, 181, 997. — (3) Compt. rend. 89, 1037. — (4) Zeitschr. physiol. Chem. 3, 54.

und Stickstoffdioxyd. Die allgemeine Wirkung der höheren Oxyde des Stickstoffs auf das Oxyhämoglobin entspricht der Einwirkung von activem Sauerstoff. Da bei den angeführten Versuchen das gebildete Methämoglobin nicht gelöst wird, sondern in den Blutkörperchen haftet, so ist anzunehmen, dafs es sich hier noch in lockerer Verbindung befindet. Durch die Bildung von Methämoglobin und dessen leichte Ueberführung in Oxyhämoglobin ist man im Stande, zu erklären, wie die sonst so eingreifende Wirkung des Amylnitrits nur eine vorübergehende ist; es würde sicher anders sein, wenn eine tiefere Spaltung des Oxyhämoglobins einträte und Hämatin gebildet würde.

G. Hüfner (1) hat im Anschlusse an Seine (2) frühere Mittheilung über die Darstellung der Glycocholsäure aus *Rindsgalle* Beiträge zur Chemie der Galle veröffentlicht. Er suchte zunächst zu ermitteln, warum die von Ihm früher beschriebene Abscheidung krystallisirter Glycocholsäure aus der Galle nicht immer gelingt; Er hat den Inhalt von 300 Gallenblasen auf das Eintreten der Ausscheidung von Glycocholsäure untersucht und Nachrichten über Alter, Geschlecht, Herkunft und Fütterungsweise der einzelnen Thiere, denen die Blasen entstammten, gesammelt. Von den in Tübingen untersuchten Gallen erstarrten (nach Zusatz von Aether und Salzsäure) 40 Proc. sehr bald zu einer festen Masse, bei 40 Proc. trat Krystallisation erst später ein, 20 Proc. lieferten keine Krystalle. Die Galle von Zuchtochsen (Bullen) gab die gewünschte Reaction stets, die Galle von Kühen gab sie in der Regel, solche von Zugstieren (Castraten) niemals, ebenso gab Kalbsgalle die Reaction niemals; der Ernährungszustand der Thiere scheint für das Zustandekommen der Reaction gleichgültig zu sein. Grün gefärbte Galle erwies sich immer als unbrauchbar, hellbraun gefärbte dagegen in der Regel als tauglich. Ueber den Einflufs der Herkunft der Thiere, sowie der Qualität der Nahrung liefs

(1) J. pr. Chem. [2] 19, 302. — (2) JB. f. 1874, 940.

sich nicht viel Brauchbares feststellen. Rasch und exact würde die ganze Frage wohl nur durch Fütterungsversuche an Thieren zu entscheiden sein, die mit einer Gallenfistel behaftet wären. Der bei der Ausfällung der Glycocholsäure zugesetzte Aether nimmt Gallenfarbstoff, Fett und Cholesterin auf und scheidet sich als braun gefärbte Schichte oben ab; nach deren Entfernung wäscht man die Krystalle der Glycocholsäure auf dem Filter, so lange das Filtrat noch grün abläuft. Das mit kohlens. Natron neutralisirte Filtrat wird unter Zusatz von Thierkohle auf dem Wasserbade eingetrocknet, der trockene Rückstand mit heifsem Alkohol extrahirt, nach Abdestilliren des Alkohols wird die *Taurocholsäure* mit Bleiessig gefällt, im Filtrate das Blei durch Schwefelwasserstoff entfernt; das Filtrat vom Schwefelblei liefert nach dem Eindampfen auf Zusatz von Platinchlorid und Alkohol das Platindoppelsalz des *Cholins*. Reine *Cholalsäure* erhält man leicht auf folgende Weise: 50 g gut gereinigte Glycocholsäure, 200 g Aetzbaryt und 6 l Wasser werden 16 Stunden lang gekocht. Die heifs filtrirte Lösung wird nach dem Erkalten filtrirt, die sandig herausgefallene Cholalsäure mit Wasser gewaschen und aus Alkohol umkrystallisirt. Zur Bereitung des *Cholalsäureäthers* empfiehlt sich folgendes Verfahren: 20 Thl. Cholalsäure werden in 140 Thl. 90procentigen Alkohols gelöst und unter Vermeidung jeglicher Erwärmung mit trockenem Chlorwasserstoff gesättigt, dann sofort wieder in der Kälte mit dem gleichen Volumen Alkohol verdünnt und hierauf werden je 100 ccm dieser Lösung in dünnem Strahle in 1 l kaltes Wasser gegossen; nach längerer Zeit scheidet sich der Aether in langen Nadeln aus. Dieser Aether liefert das *Cholamid*, wenn man ihn 6 Tage lang mit concentrirtem alkoholischem Ammoniak auf 130° erhitzt, den Röhreninhalt mit Wasser verdünnt, aufkocht und filtrirt. Das Cholamid krystallisirt aus dem Filtrate in seideglänzenden hygroskopischen Nadeln, es schmilzt bei 130°.

H. Bayer (1) hat die Ergebnisse Seiner (2) Untersuchungen

(1) Zeitschr. physiol. Chem. 3, 293. — (2) JB. f. 1878, 1004.

über die *Säuren der menschlichen Galle* ausführlich mitgetheilt. Die durch Kochen mit Barythydrat dargestellte und durch Umkrystallisiren gereinigte *Anthropocholsäure* ist nach der Formel $C_{18}H_{28}O_4 + 2H_2O$ zusammengesetzt, sie ist rechtsdrehend, ihr spec. Drehungsvermögen beträgt ungefähr 50,3°; mit Metalloxyden geht sie salzartige Verbindungen ein; die Lösung des Kalisalzes wird gefällt durch Chlorcalcium, Chlorbaryum, Kupferacetat, Quecksilberchlorid, Silbernitrat; die Anthropocholsäure zeigt mit Zucker und Schwefelsäure die Pettenkofer'sche Reaction. Von Salzen wurden untersucht das *anthropochols. Baryum* $C_{18}H_{27}O_4Ba$, das *anthropochols. Kalium* und das *Silbersalz*, das letztere wurde nicht krystallinisch erhalten und gab bei der Analyse keine brauchbaren Zahlen. Wird die Anthropocholsäure dauernd auf 185° erhitzt, so verliert sie Wasser und geht in *Anthropodyslysin* über von der Zusammensetzung $C_{18}H_{26}O_3$; die frühere Angabe, daſs zwei verschiedene Dyslysine entstehen, hat sich als unrichtig erwiesen. Die Anthropocholsäure stimmt in manchen Eigenschaften mit den bekannten Cholalsäuren überein, in vielen Beziehungen aber, vor allem in ihrer Zusammensetzung, ist sie von ihnen unterschieden.

P. Latschinoff (1) hat bei der Oxydation der *Cholsäure* durch Kaliumpermanganat oder Salpetersäure weder die *Cholesterinsäure* von Tappeiner (2), noch feste fette Säuren erhalten, dagegen erhielt Er die letzteren, wenn die verwendete Cholalsäure mit denselben verunreinigt war. Von den Oxydationsproducten, die Latschinoff erhielt, bespricht Er auf Grund eingehender Untersuchung die sogenannte *Choloïdansäure,* welche Theyer und Schlosser aus der Galle, Redtenbacher aus Choloïdinsäure und Tappeiner (3) aus Cholansäure dargestellt hatten; Er ist zu anderen Resultaten gekommen, als frühere Forscher, indem Er nämlich fand, daſs diese Säure isomer mit der Camphersäure und verschieden von allen bis jetzt bekannten Isomeren der Camphersäure ist; Er schlägt da-

(1) Ber. 1879, 1022, 1518. — (2) JB. f. 1878, 1004. — (3) Daselbst.

her den Namen *Cholecamphersäure* vor. Dieselbe wird am besten dargestellt, indem man Salpetersäure in kleinen Portionen unter Erwärmen zur Cholsäure zusetzt, bis keine braunen Dämpfe mehr entstehen, hierauf im Wasserbade zur Trockne verdampft, mit Wasser wäscht, die dabei ungelöst bleibende harzige Masse durch Verwandeln in die Barytverbindung und Umkrystallisiren der aus ihr abgeschiedenen Säure reinigt. Die reine Säure krystallisirt in farblosen Krystallen, denen nach den Analysen die Formel $C_{10}H_{16}O_4$ zukommt; sie ist rechtsdrehend. Von ihren Salzen wurden untersucht: Ammonium-, Natrium-, Kalium-, Baryum-, Calcium-, Magnesium-, Kupfer-, Blei- und Silbersalze; die Beschaffenheit der Salze weist auf die zweibasische Natur der Säure hin. Tappeiner's Cholansäure scheint ein Anhydrid der Cholecamphersäure zu sein: $C_{20}H_{28}O_6 + 2H_2O = 2C_{10}H_{16}O_4$. Diese Vermuthung bedarf noch der thatsächlichen Bestätigung. Latschinoff betrachtet die Cholsäure, sowie das Cholesterin als Glieder einer homologen Reihe, deren Kern C_5H_8 ist; in diese Reihe gehören *Echicaoutschin* $(C_5H_8)_5O_2$, *Echicerin* $(C_5H_8)_6O_2$, *Echiretin* $(C_5H_8)_7O_2$, ferner der *Ledumcampher* $(C_5H_8)_5H_2O$, das Betulin $(C_5H_8)_7O_2$, H_2O u. s. w. Das Cholesterin kann als $(C_5H_8)_5H_2O$ und die Cholsäure, wenn man die Mulder'sche Formel $(C_{25}H_{40}O_5)_2 + {}^1/_2H_2O$ annimmt, als $2[(C_5H_8)_5O_5] + {}^1/_2H_2O$ betrachtet werden. Die Entstehung einer Säure von der Formel $C_{24}H_{35}O_{15}$, welche Dextrein bei der Oxydation der Cholsäure durch Kaliumpermanganat erhalten haben will, hält Latschinoff (1) für zweifelhaft, da das Molekül der Cholsäure bei der Oxydation zersplittert wird.

H. Tappeiner (2) hält gegenüber den Einwendungen von Latschinoff Seine (3) Resultate aufrecht und führt Beweise dafür auf, daſs die zu Seinen Oxydationsversuchen verwendete *Cholsäure* frei von festen Fettsäuren gewesen sei. Der Unterschied in Seinen und Latschinoff's Resultaten lasse sich wohl am einfachsten dadurch erklären, daſs beide ganz verschiedene

(1) Ber. 1879, 852. — (2) Ber. 1879, 1627. — (3) JB. f. 1878, 1004.

Oxydationsmittel angewendet haben. Tappeiner hat neuerlich die Erfahrung gemacht, dafs die Cholsäure bei der Oxydation durch Chromsäure weder Fettsäuren noch Cholansäure liefert, wenn der Procefs zu energisch verläuft; nach dieser Erfahrung erscheint Ihm die Ansicht am wahrscheinlichsten, welche die bei der Oxydation auftretenden drei Körper, Stearinsäure (und deren benachbarte homologe Glieder), Cholansäure und Cholesterinsäure von einem Molekül Cholsäure der üblichen Schreibweise durch parallel laufende Reactionen entstehen läfst, deren Intensität vom Gange der Oxydation abhängig ist, so dafs bald nur eine, bald zwei, bald alle drei Säuren in wechselndem Mengenverhältnifs neben Kohlensäure und Essigsäure gebildet werden. Weiter bemerkt Tappeiner, dafs Er nunmehr auch das neutrale *cholesterinsaure Baryum* krystallisirt erhalten hat und dafs zum Behufe der Darstellung von Brenzcholesterinsäure die Cholesterinsäure zweckmäfsig mit Glycerin auf 198° erhitzt wird.

M. Kutscheroff (1) hat bei Oxydationsversuchen der *Cholsäure*, die Er mit amorpher und krystallisirter Säure unter Anwendung der von Tappeiner (2) benutzten Mischung von Kaliumdichromat und Schwefelsäure ausführte, niemals die Bildung fetter Säuren beobachtet; dieses Resultat widerspricht den Beobachtungen Tappeiner's, stimmt aber vollständig mit denen von Latschinoff überein. Die Bildung fester Fettsäuren ist schwer bei einem solchen Versuche zu übersehen, da dieselben durch die Einwirkung des Chromsäuregemisches nur sehr langsam verändert werden. Bei der Oxydation der Cholsäure durch Chromsäure scheint auch Latschinoff's *Cholecamphersäure* zu entstehen.

E. Egger (3) erhielt aus der *Cholsäure* durch Oxydation mit verdünnter Chromsäurelösung eine neue Säure, die Er *Bilinsäure* nennt. Man nimmt am besten auf 30 g Cholsäure 60 g Kaliumdichromat, 32,5 ccm concentrirte Schwefelsäure, verdünnt mit dem achtfachen Volumen Wasser und erwärmt so lange,

(1) Ber. 1879, 2325, 2376. — (2) JB. f. 1878, 1004. — (3) Ber. 1879, 1068.

bis die Cholsäure, die anfangs in eine zähflüssige Masse verwandelt wird, in einen festen, körnigen Zustand übergeht. Beim Erkalten des Filtrats scheidet sich die Bilinsäure krystallinisch ab. Die Säure giebt die Pettenkofer'sche Gallensäurereaction nicht mehr, sie schmilzt bei 190° und ist nach der Formel $C_{16}H_{22}O_6$ zusammengesetzt; die Existenz saurer und neutraler Salze weisen darauf, dafs die Säure zweibasisch ist. Die Bilinsäure steht in naher Beziehung zur Cholesterinsäure, sie geht durch Oxydation mit Chromsäure in ein Gemenge von Cholesterinsäure und deren Brenzsäure über.

A. Vossius (1) hat quantitative Bestimmungen des *Gallenfarbstoffes in der Galle* auf spectroskopischem Wege vorgenommen an einem mit einer Gallenfistel behafteten Hunde. Der absolute Gallenfarbstoffgehalt der durch 12 Stunden gesammelten Galle, deren Menge ziemlich stark schwankte, hielt sich annähernd constant. Ein Unterschied zwischen Tages- und Nachtgalle läfst sich bei gleichen Versuchsbedingungen nicht constatiren. Eine Gesetzmäfsigkeit für die Gallen- und Gallenfarbstoffausscheidung von Stunde zu Stunde konnte nicht constatirt werden; die Beschaffenheit des Futters ist nicht von hervorragendem Einflufs, Fütterung mit Kohlehydraten vermehrte etwas die Farbstoffausscheidung, Fütterung mit Blut übte keinen nennenswerthen Einflufs. Im Hungerzustande nimmt nur die Flüssigkeitsmenge ab, die absolute Gallenfarbstoffmenge bleibt constant. Nach Einspritzung reinen Gallenfarbstoffes ins Blut wurde sowohl der absolute, wie der relative Farbstoffgehalt der in ihrer Menge erhöhten Galle gesteigert. Einspritzungen von Hämoglobinlösungen zeigten im allgemeinen keine Steigerung des absoluten und relativen Farbstoffgehaltes der Galle. Nach Injection grofser Quantitäten von destillirtem Wasser und 1,5 procentiger Kochsalzlösung konnte eine parallel gehende Zunahme der Gallen- und absoluten Farbstoffmenge beobachtet werden; den gleichen Effect hatten Einspritzungen grofser Mengen gegen Blutkörperchen indifferenter 1 procentiger Kochsalzlösung.

(1) Arch. experim. Pathol. und Pharmakol. 11, 427.

R. Maly (1) vertheidigt sich gegen die Einwendungen Disqué's (2) bezüglich des *Hydrobilirubins*.

N. Lubawin (3) hat Seine (4) Untersuchungen über das *Nucleïn der Kuhmilch* fortgesetzt. Das bei gewöhnlicher Temperatur getrocknete Nucleïn büfst beim Erhitzen auf 110° seine Löslichkeit in Alkalien nicht ein, während wasserhaltiges Nucleïn nach längerem Erhitzen auf diese Temperatur zum Theil unlöslich wird. Durch Kochen mit Wasser wird das Nucleïn zersetzt, in der wässerigen Lösung sind Phosphor und Eiweifsstoffe nachzuweisen. Durch Lösen in 1 procentiger Natriumcarbonatlösung und Ausfällen mit Säure geht ein Theil des Nucleïns in ein in Wasser lösliches Product über, das die Eiweifsreactionen zeigt, phosphorhaltig ist und beim Kochen mit Aetzbaryt in Baryumphosphat und coagulirten Eiweifsstoff zerfällt. Das aus Milch durch Essigsäure gefällte Caseïn verliert beim Kochen mit Wasser beinahe seinen ganzen Phosphorgehalt. Durch fractionirte Fällung des Caseïns aus seinen Sodalösungen gelang es nicht, Fractionen mit verschiedenem Phosphorgehalt zu gewinnen. Im Caseïn soll der Phosphor in derselben Form, wie im Nucleïn enthalten sein. Nach Lubawin's Ansicht kann der Phosphor im Caseïn und Nucleïn nicht als ein phosphorsaures Salz enthalten sein.

L. Jolly (5) bestimmte die verschiedenen Verbindungen der *Phosphorsäure* im *Gehirn und Rückenmark*, nachdem Er dieselben eingeäschert hatte, wobei Glycerinphosphorsäure und Oleophosphorsäure freie Phosphorsäure liefern, die aber zum Theile oder ganz neutralisirt wird durch die gleichzeitig aus den organischen Salzen entstehenden Carbonate. Es wurde für 100 Thl. Trockensubstanz gefunden :

(1) Pflüger's Arch. Physiol. 20, 331. — (2) JB. f. 1878, 1002. — (3) Ber. 1879, 1021. — (4) JB. f. 1877, 917. — (5) Compt. rend. 89, 756.

	Kalbsgehirn	Rindsgehirn	Rückenmark vom Rind
Freie Phosphorsäure	—	0,095	0,874
Kaliumphosphat	4,774	1,851	2,810
Calciumphosphat	0,104	0,206	0,105
Magnesiumphosphat	0,054	0,178	0,076
Eisenphosphat	0,088	0,309	0,154
	5,020	2 639	3,519.

A. Gamgee und E. Blankenhorn (1) haben das zuerst von Liebreich (2) dargestellte *Protagon*, welches später von Mehreren als ein Gemenge angesehen wurde, neuerdings untersucht; Sie bereiteten dasselbe aus ganz frischem, von Blut und Häuten möglichst befreitem Gehirn verschiedener Thiere, indem Sie dasselbe durch Behandlung mit 85 procentigem Alkohol bei 45° erschöpften, die erhaltenen Filtrate auf 0° abkühlten, die dabei sich ausscheidende weifse flockige Masse mit Aether extrahirten und das in Aether unlösliche wiederholt aus 85 procentigem Alkohol durch Lösen bei 45° und Abkühlen auf 0° umkrystallisirten. Die Analysen des so gereinigten Protagons lieferten Zahlen, welche der kleinsten Formel $C_{160}H_{308}N_5PO_{35}$ entsprechen. Die physikalischen Eigenschaften wurden so gefunden, wie sie Liebreich beschrieben hat; bei 150° fängt das Protagon an, sich zu bräunen, bei 200° beginnt es zu schmelzen und geht in einen tiefbraunen Syrup über. Durch kochenden Aether wird das Protagon zersetzt; ein mit kochendem Aether behandeltes Präparat zeigte bei der Analyse bedeutend geringeren Gehalt an Kohlenstoff und Phosphor, als das unzersetzte Protagon. Gamgee und Blankenhorn halten nach Ihrer Untersuchung die Angaben Liebreich's im Wesentlichen bestätigt und den Beweis für die Existenz des Protagons als chemischer Verbindung erbracht.

E. G. Geoghegan (3) stellt *Cerebrin* dar, indem Er die zerriebene Gehirnsubstanz mit kaltem Alkohol und Aether ex-

(1) Ber. 1879, 1229; Zeitschr. physiol. Chem. 3, 260; Lond. R. Soc. Proc. 29, 151. — (2) JB. f. 1865, 647. — (3) Zeitschr. physiol. Chem. 3, 333.

trahirt, hierauf mit Alkohol auskocht; aus der heifs filtrirten Alkohollösung krystallisirt Cerebrin mit Cholesterin und Lecithin verunreinigt heraus; das Cholesterin wird durch Aether entfernt, das Lecithin durch Kochen mit Barytwasser; nach Ausfällung des überschüssigen Baryts durch Kohlensäure wird das Cerebrin wieder in Alkohol gelöst und in der Kälte auskrystallisirt. Die Analyse führte zu der empirischen Formel $C_{57}H_{110}N_2O_{25}$. Bei der Zersetzung des Cerebrins durch Schwefelsäure entsteht das bei 62 bis 65° schmelzende stickstofffreie *Cetylid*, Ammoniak und eine in Wasser lösliche, Kupferoxyd reducirende Säure, die noch nicht näher untersucht ist. Cetylid liefert beim Schmelzen mit Aetzkali als Zersetzungsproducte : Palmitinsäure, Grubengas, Wasserstoff; demnach darf man annehmen, dafs in dem Atomcomplex des Cetylids Cetylalkohol und ein Kohlehydrat, vielleicht Glycogen enthalten sind.

K. Preis und B. Raymann (1) erhielten durch Einwirkung kalter rauchender Salpetersäure auf *Cholesterin* ein aus heifser alkoholischer Lösung in farblosen Nadeln krystallisirendes, bei 120 bis 121° schmelzendes *Dinitrocholesterin* und durch Einwirkung kalter Salpetersäure auf Cholesterylchlorid ein *Mononitrocholesterylchlorid*, das gleichfalls in farblosen Nadeln krystallisirt und bei 148 bis 149° schmilzt.

L. Brieger (2) stellt jetzt das *Skatol* in folgender Weise dar : Eine Mischung von 1 Thl. käuflichem Blutalbumin mit wenig Pankreas und 8 bis 10 Thl. Wasser werden 6 bis 10 Tage lang bei 36° digerirt, hierauf wird der Brei mit Essigsäure destillirt, das neutralisirte Destillat mit Aether geschüttelt und der aus Skatol, Indol und einem braunen flüchtigen, erst bei niederer Temperatur erstarrenden Oele bestehende Aetherrückstand in Wasser vertheilt und mit Salzsäure und Pikrinsäure versetzt; die abgeschiedene Masse wird mit wässerigem Ammoniak destillirt und das im Destillate befindliche Gemenge von Skatol, Indol und Spuren des braunen Oeles wird durch wiederholtes Lösen

(1) Ber. 1879, 224. — (2) Ber. 1879, 1985.

in wenig absolutem Alkohol und Fällen mit Wasser gereinigt; das Indol bleibt dabei in Lösung. Der Schmelzpunkt der gereinigten Substanz lag bei 90°. Die bei der Dampfdichtebestimmung gefundenen Zahlen stimmen gut mit den aus der Formel C_9H_9N berechneten, die Resultate der Elementaranalysen stimmen mit dieser Formel weniger gut. Sowohl Kaninchen, als Frösche, denen Skatol einverleibt wird, scheiden dasselbe in Form einer gepaarten Schwefelsäure aus. Das Skatol ist endlich für Kaltblüter weniger giftig, als das Phenol.

B. Demant (1) hat Untersuchungen über die *Extractivstoffe der Muskeln* normaler und hungernder Tauben ausgeführt; dieselben haben folgendes gelehrt : 1) Der Gehalt der Muskeln an Kreatin und Kreatinin steigt bedeutend bei hungernden Thieren; der Grund davon kann in der Verlangsamung des Lymphstromes bei der Inanition gesucht werden; es ist auch nicht unwahrscheinlich, dafs bei der Inanition mehr Kreatin gebildet wird, als im normalen Zustande, denn bei vorgeschrittenem Hungern wird das Leben der Thiere lediglich auf Kosten ihrer eigenen Eiweifskörper erhalten. 2) Bei normalen Tauben fehlen Xanthin und Hypoxanthin im Muskel vollständig, während sie bei langdauernder Inanition verhältnifsmäfsig reichlich auftreten. Vielleicht wird auch bei normalen Tauben Xanthin in den Muskeln gebildet, aber zufolge des lebhaften Stoffwechsels sofort weiter verändert, während bei dem im vorgerückten Hungerzustande verlangsamten Stoffwechsel Gelegenheit zur Anhäufung dieser Stoffe gegeben ist. 3) Die Milchsäure nimmt bei der Inanition ab. Im Hungerzustand verschwindet Glycogen und Zucker aus den Muskeln und da die Milchsäure aus diesen Stoffen entsteht, so ist es klar, dafs ihre Menge bei hungernden Tauben vermindert ist. Dafs bei der Bildung der Milchsäure in den Muskeln wenigstens im Zustande der Inanition die Eiweifsstoffe betheiligt sind, geht daraus hervor, dafs bei hungernden Thieren immerhin noch beträchtliche Mengen von Milchsäure zu finden

(1) Zeitschr. physiol. Chem. 3, 381.

sind. Kurz dauernde Inanition scheint keinen Einflufs auf den Wassergehalt der Muskeln zu haben, bei vorgeschrittenem Hungerzustand findet eine Wasserzunahme statt. Der alkoholische Extract der Muskeln liefert nach Entfernung von Kreatinin und Milchsäure, mit unterbromigsaurem Natron Stickstoff (ein Versuch im Grofsen wurde auch mit Liebig'schem Fleischextract angestellt); dieser Stickstoff dürfte entweder von Harnstoff oder von harnstoffähnlichen Verbindungen herrühren.

B. Demant (1) hat in den *Muskeln* verschiedener Thiere einen bei 47° gerinnenden *Eiweifskörper* aufgefunden, dessen Menge nicht 0,5 Proc. vom Gewichte der frischen Muskulatur übersteigt; dieser Eiweifskörper wird bei der Sättigung des Muskelextractes mit schwefelsaurer Magnesia theilweise gefällt; durch Essigsäure und Ferrocyankalium wird er wie die übrigen Eiweifsstoffe der Muskeln gefällt; beim Abfiltriren und Lösen des Niederschlages in der gerade erforderlichen Quantität von kohlensaurem Natron tritt keine Gerinnung bei 47° ein. Quecksilberchlorid fällt den Eiweifskörper. Stärkere Muskeln enthalten mehr von diesem Eiweifskörper, als schwächere, der gröfste Gehalt wurde bei Tauben in den Pectoralmuskeln gefunden; bei alten Thieren ist der Procentgehalt gröfser, als bei jungen. Arbeit und Ruhezustand scheinen keine wesentlichen Differenzen in seiner Menge zu bewirken, dagegen verschwindet er beim Verhungern der Thiere fast vollständig. In der Leber ist dieser Eiweifskörper deutlich nachweisbar, Herz, Lunge und Niere enthalten nur Spuren davon, im Gehirn, Knochenmark und den Submaxillardrüsen fehlt er. B. Demant widerlegt noch die von Froriep ausgesprochene Behauptung, dafs das *Sarcolemm* eine Bindegewebesubstanz sei.

L. Jolly (2) hat die *Phosphate* im *Muskel* und in der *Sehne* quantitativ bestimmt. Er fand für 100 Thl. des trockenen Muskels aus der Mitte des Schenkels :

(1) Zeitschr. physiol. Chem. 3, 241. — (2) Compt. rend. 89, 958.

	Kalbfleisch	mageres Rindfleisch	fettes Rindfleisch
Alkaliphosphate	0,971	0,201	1,201
Kalkphosphat	0,099	0,060	0,350
Magnesiumphosphat	0,135	0,093	0,430
Eisenphosphat	0,042	0,040	0,065
	1,247	0,394	2,046.

Für 100 Thl. trockener Sehne wurden gefunden :

	Kalb	Rind
Alkaliphosphate	0,480	0,185
Kalkphosphat	0,048	0,396
Magnesiumphosphat	0,060	0,136
Eisenphosphat	0,110	0,061
	0,698	0,776.

R. Stintzing (1) hat Untersuchungen über die *Kohlensäure der Muskeln* angestellt.

E. Baumann (2) hat über die *Bildung des Phenols im Thierkörper und bei der Fäulnifs* Versuche angestellt. Parakresol, welches an Thiere verfüttert wird, erscheint im Harn zum Theil als parakresolschwefelsaures Salz, zum Theil als Paraoxybenzoësäure; diese letztere wird aber im Thierkörper zum Theil in Phenol und Kohlensäure gespalten; die Bildung des Phenols im Thierkörper erfolgt demnach zweifellos aus Parakresol und bei der Fäulnifs finden sicher auch dieselben Beziehungen statt.

D. de Jonge (3) hat Beiträge über das *Verhalten des Phenols im Thierkörper* geliefert; aus Seinen Versuchen geht hervor, dafs die durch Einführung gröfserer Phenolmengen bedingte vermehrte Bildung gepaarter Verbindungen keinerlei Einflufs auf die Menge der ausgeschiedenen Schwefelsäure beim Kaninchen hat; es gelang beim Kaninchen nie, die Sulfate im Harn durch Einführung von Phenol vollständig in gepaarte Verbindungen zu verwandeln; endlich wurde bei Einführung

(1) Pflüger's Arch. Physiol. 18, 388; 20, 189. — (2) Zeitschr. physiol. Chem. 3, 250. — (3) Zeitschr. physiol. Chem. 3, 177.

grösserer Phenolmengen eine beträchtliche Abnahme des Indicans beobachtet, welche wohl durch die fäulnisshindernde Eigenschaft des Phenols (im Darm) zu erklären ist. Für den menschlichen Organismus wurde ermittelt, dass schon bei sehr geringen Dosen eingeführten Phenols eine deutliche Mehrausscheidung desselben im Harne auftritt und dass circa 20 Proc. der aufgenommenen geringen Phenolmengen im Harn sich nachweisen liessen. Eine erheblich vermehrte Phenolbildung im Darme würde also eine Vermehrung des Phenols im Harne bedingen; geringe Mengen eingenommenen Phenols entziehen sich allerdings dem Nachweis im unmittelbar darauf entleerten Harne; so wurde nach Einnahme von 1 bis 10 mg Phenol im Harn keine Spur desselben entdeckt. Vom Parakresol, das eingeführt wird, erscheinen im Harne geringere Mengen, als vom Phenol; diess ist wohl dadurch begründet, dass das Parakresol durch seine Methylgruppe für Oxydationsprocesse zugänglicher ist, als das Phenol. Bezüglich des Brenzcatechins wurde beim Kaninchen constatirt, dass bei Einführung von 4 mg im Harne schon eine deutliche Reaction desselben wahrnehmbar war; es können sich demnach die leichtest oxydirbaren aromatischen Verbindungen schon in sehr geringen Mengen den Oxydationsprocessen im Thierkörper in eigenthümlicher Weise entziehen.

E. Baumann und C. Preusse (1) haben im Verlaufe Ihrer Studien über *Oxydationen und Synthesen im Thierkörper* constatirt, dass die dunkle Farbe des *Carbolharnes* (der nach Einverleibung von Carbolsäure entleert wird) auf die Bildung von *Hydrochinon* zurückzuführen ist, das Sie als ein Umwandlungsproduct des Phenols im Thierkörper ermittelt haben; das im Thierkörper gebildete Hydrochinon wird zu einem Theile zu gefärbten Producten weiter oxydirt, zum grössten Theil erscheint es im Harne als Aetherschwefelsäure, die durch Erwärmen mit Salzsäure leicht in Hydrochinon und Schwefelsäure gespalten wird. Die Hydrochinonschwefelsäure giebt ungefärbte Lösungen,

(1) Arch. Anat. u. Physiol. (physiol. Abth.) 1879, 245; Zeitschr. physiol. Chem. 3, 156.

es kann also ihre Gegenwart die dunkle Farbe des frischen Carbolharnes nicht bedingen, diese beruht vielmehr auf einer weiteren Oxydation eines Theils des Hydrochinons im Thierkörper, wobei braun gefärbte, der Untersuchung schwer zugängliche Producte gebildet werden. Die von der Oberfläche aus stattfindende Dunkelfärbung der Carbolharne beim Stehen an der Luft beruht darauf, dafs die Hydrochinonschwefelsäure sich allmählich zersetzt und das freie Hydrochinon an der Luft in dunkel gefärbte Oxydationsproducte übergeht.

E. Baumann und C. Preufse (1) haben das Verhalten des *Brombenzols* im *Thierkörper* studirt; diese Substanz wird von Hunden gut vertragen und kann an kräftige Thiere in Mengen von 3 bis 4 g täglich während langer Zeit verfüttert werden. Der nach Brombenzolfütterungen entleerte Harn zeigt 1. eine bedeutende Verminderung des Gehaltes an Sulfaten, dagegen enthält er viel *Bromphenolschwefelsäure*, aus der durch Salzsäure vorzugsweise *p-Bromphenol* abgespalten wird. 2. Enthält der Harn eine Substanz, die nach dem Erwärmen mit Salzsäure durch Aether entzogen werden kann und die gegen Eisenchlorid und Silberlösung das Verhalten des Brenzcatechins zeigt, aber wegen zu geringer Menge nicht näher untersucht wurde. 3. Der frische Harn ist stark linksdrehend und reducirt alkalische Kupferoxydlösung in der Wärme. Die linksdrehende Substanz wird durch Säuren und Alkalien leicht zersetzt, durch Bleizucker nicht gefällt; bei ihrer Zersetzung entsteht ein Körper von sauren Eigenschaften, der optisch inactiv ist, aber Kupferoxyd reducirt. 4. Der Harn enthält eine geringe Menge von Salzen einer Schwefel, Brom und Stickstoff enthaltenden organischen Säure, welche der Hauptmenge nach durch verdünnte Mineralsäuren aus einer andern Verbindung, wahrscheinlich der unter 3. genannten, abgespalten wird; für diese Säure wird der Name *Bromphenylmercaptursäure* vorgeschlagen, sie ist nach der Formel $C_{11}H_{10}BrNSO_3$ zusammengesetzt, einbasisch, schmilzt

(1) Ber. 1879, 806.

bei 152 bis 153° und wird bei der Einwirkung von Säuren sowie von Alkalien gespalten. Durch Kochen mit alkalischen Laugen liefert die Säure als Spaltungsproducte : Ammoniak, *p-Bromphenylmercaptan*, Essigsäure und einen Körper, der sich noch nicht definiren läfst. Beim Kochen mit concentrirter Salzsäure oder mit vierfach verdünnter Schwefelsäure liefert die Bromphenylmercaptursäure neben Essigsäure eine Verbindung von schwach basischen Eigenschaften, welche bei 181° schmilzt und nach der Formel $C_9H_8BrSNO_2$ zusammengesetzt ist; diese Substanz wird beim Kochen mit alkalischen Laugen gespalten unter Bildung von Ammoniak und Bromphenylmercaptan. — M. Jaffé (1) bestätigt diese von Baumann und Preufse erhaltenen Resultate und fügt denselben hinzu, dafs auch das *Chlorbenzol* sich im *Thierkörper* analog dem Brombenzol verhält. Jaffé hatte das *Verhalten* des *Chlorbenzols* und *Brombenzols* im *Thierkörper* studirt, ohne zu wissen, dafs Baumann und Preufse sich gleichzeitig mit demselben Gegenstande beschäftigten.

E. Salkowski und H. Salkowski (2) haben durch Versuche nachgewiesen, dafs die *Phenylpropionsäure* im Organismus der Thiere vollständig in Benzoësäure übergeht und als Hippursäure im Harn erscheint; die *Phenylessigsäure* dagegen wird im Organismus nicht oxydirt, sondern bildet eine entsprechende Hippursäure, die zweckmäfsig als *Phenacetursäure* bezeichnet wird; die letztere ist nach der Formel $C_{10}H_{11}NO_3$ zusammengesetzt, krystallisirt aus heifsem Wasser in dünnen Blättchen, schmilzt bei 143° und wird beim Kochen mit Salzsäure in Phenylessigsäure und Glycocoll gespalten. Da die Phenylpropionsäure unter den ersten Producten der pankreatischen Fäulnifs sich findet, so ist durch das beobachtete Verhalten derselben im Thierorganismus eine befriedigende Erklärung für die *Hippursäurebildung* im Organismus der Fleischfresser gewonnen; auch die Hippursäure des Pflanzenfresserharnes geht zweifellos zum Theile auf diesem Wege aus dem Eiweifs hervor.

(1) Ber. 1879, 1092. — (2) Ber. 1879, 653.

O. Jacobsen (1) hat das *Verhalten des Cymols im Thierkörper* untersucht. Er fand in dem Harne eines mit Cymol gefütterten Hundes neben einer sehr geringen Menge von *Cuminsäure* eine sehr beträchtliche Quantität *Cuminursäure* $C_{12}H_{15}NO_3$ vom Schmelzpunkt 168°, welche bei der Zersetzung durch Salzsäure bei 120 bis 125° in *Glycocoll* und bei 116,5° schmelzende Cuminsäure zerfällt. Der Schmelzpunkt der Cuminsäure wird zu 114 bis 115° angegeben. Jacobsen hat sich indessen überzeugt, daſs die sorgfältig gereinigte Säure erst zwischen 116 und 117° schmilzt. Beim Vergleiche erwiesen sich die aus Cumylchlorid und Glycocollsilber dargestellte Cuminursäure und jene aus dem Hundeharn erhaltene identisch. Hält man an der Annahme fest, daſs im Cymol die Normalpropylgruppe, in der Cuminsäure aber Isopropyl enthalten ist, so hat man in der Bildung der Cuminsäure aus Cymol im Thierkörper ein Beispiel auffallender Umlagerung, bei der aus Normalpropyl Isopropyl entsteht. Nencki und Ziegler (2) hatten nach Cymolfütterung Cuminsäure im Harn gefunden, es gelang Ihnen nicht, neben dieser eine stickstoffhaltige Säure nachzuweisen; dieſs ist ein neuer Beweis dafür, daſs eine und dieselbe aromatische Säure je nach Umständen bald als Glycocollverbindung, bald unverbunden im Harn auftreten kann.

W. v. Schröder (3) hat Experimente über die *Hippursäurebildung im Organismus des Schafes* angestellt. Ein Hammel wurde zuerst mit Kartoffeln unter Zusatz von benzoës. Kali, sodann mit Kartoffeln, Ackerbohnen und freier Benzoësäure gefüttert; in beiden Fällen erschien die eingeführte Benzoësäure im Harne als Hippursäure; dieses Resultat widerspricht ganz demjenigen, das Weiske (4) erlangt hatte; Schröder glaubt als mögliche Erklärung eine Zersetzung der Hippursäure durch Fermente in den Versuchen von Weiske annehmen zu sollen.

H. Weiske (5) entgegnet, daſs eine Zersetzung der Hippursäure durch Fermente nicht vorgekommen sein könne, weil

(1) Ber. 1879, 1512. — (2) JB. f. 1872, 823. — (3) Zeitschr. physiol. Chem. 3, 323. — (4) JB. f. 1876, 915. — (5) Zeitschr. Biolog. 15, 618.

die Sammelgefäfse immer rein gehalten wurden. Er liefs durch B. Dehmel neue Fütterungsversuche an einem Hammel mit Bohnen und Kartoffeln unter Beigabe von Benzoësäure anstellen und diefsmal wurde, sowie von v. Schröder nicht Benzoësäure, sondern Hippursäure im Harne des Versuchsthieres gefunden. Er nimmt demgemäfs an, dafs auch bei Fütterung mit solchen Substanzen, die an und für sich nicht hippursäurebildend wirken (Kartoffeln, Bohnen), Benzoësäure durch den Organismus in Hippursäure übergeführt werden kann, jedoch mit dem Unterschied, dafs die Hippursäurebildung in solchen Fällen bald eine mehr oder weniger vollständige ist, bald ganz unterbleiben kann. Die früher beobachtete Ausscheidung der unveränderten Benzoësäure resp. die Zerlegung der Hippursäure darf demnach wohl nicht als eine allgemeine, sondern nur als eine unter speciellen, vielleicht sogar abnormen Zuständen auftretende Eigenschaft des thierischen Organismus aufgefafst werden.

G. J. Jaarsveld und B. J. Stokvis (1) haben die *Hippursäurebildung* im thierischen Organismus studirt. Die von Schmiedeberg und Bunge (2) angewendete Methode zur Bestimmung der Hippursäure neben Benzoësäure halten Sie für nicht genug genau und haben dieselbe deshalb modificirt. Als Resultat der Untersuchungen ergab sich Folgendes. Das Vermögen des menschlichen Organismus, die genossene Benzoësäure als Hippursäure auszuscheiden, ist bei Nierenaffectionen beeinträchtigt oder aufgehoben. In dieser Hinsicht ergiebt sich ein Unterschied zwischen parenchymatöser Nephritis, bei welcher die Hippursäureausscheidung am meisten, Amyloïdniere, bei welcher sie weniger und Nierenschrumpfung, bei welcher sie gar nicht beeinträchtigt scheint. Die Bildung der Hippursäure kommt im Thierkörper an mehr wie einer Stelle zu Stande und zwar in der Niere, in der Leber und im Darmkanal. Bei normalen Menschen wurde die in den Magen eingeführte Hippursäure nicht zerlegt; bei einigen Kranken, bei denen die eingeführte Benzoë-

(1) Arch. experim. Pathol. u. Pharmakol. **10**, 268. — (2) JB. f. 1877, 975.

säure entweder gar nicht oder nur in sehr beschränkter Weise als Hippursäure ausgeschieden ward, unterlag die in den Organismus eingeführte Hippursäure keiner Zerlegung, bei anderen Kranken unterlag dagegen der gröfste Theil der in den Körper eingeführten Hippursäure der Zerlegung. Da die Intensität der Hippursäurezerlegung unabhängig von dem Eiweifsgehalte des Harnes ist, so wird geschlossen, dafs, wenn auch bei einigen Formen von Nierenaffection diese Zerlegung der Hippursäure im menschlichen Organismus stattfindet, die Nierenaffection als solche dafür nicht direct verantwortlich gemacht werden kann. Die verminderte oder aufgehobene Hippursäureausscheidung bei pathologischen Processen des Nierenparenchyms ist nicht nur auf eine von noch unbekannten Umständen abhängige Zerlegung dieser Säure im Organismus, sondern auch auf eine verminderte oder aufgehobene Bildung dieser Substanz in den Nieren zurückzuführen.

W. Salomon (1) hat durch Thierversuche den *Ort der Hippursäurebildung beim Pflanzenfresser* zu ermitteln gesucht; die Versuche wurden an Kaninchen angestellt und waren von vornherein darauf gerichtet, die Frage zu entscheiden, ob sich beim Kaninchen, dem vorher die Nieren exstirpirt sind, Hippursäure im Blut und in den Geweben findet, nachdem man ihm Benzoësäure und Glycocoll in den Magen gebracht hat. In allen angestellten Versuchen wurde aus dem Muskel, der Leber und dem Blute Hippursäure gewonnen; es geht daraus hervor, dafs im Körper des Pflanzenfressers Benzoësäure und Glycocoll ohne Vermittlung der Niere zu Hippursäure zusammentreten können. Die nach der Nephrotomie gebildeten Hippursäuremengen sind so erheblich, dafs man mit Recht annehmen darf, es entstehe auch in der Norm wenigstens ein Theil der Hippursäure in den Geweben. Damit ist ein neuer Unterschied im Chemismus des *Fleischfressers* und Pflanzenfressers festgestellt. Nach Ureterenunterbindung wurde beim Einführen von Benzoësäure und Gly-

(1) Zeitschr. physiol. Chem. 3, 865.

cocoll nur wenig Hippursäure gefunden. Salomon ist der Ansicht, dafs die Bildung der Hippursäure beim Pflanzenfresser, die Betheiligung der Niere offen gelassen, in die Leber und die Muskeln zu verlegen sei. — E. Salkowski (1) knüpft an diese Abhandlung einige Bemerkungen. Er kritisirt die Schlufsfolgerungen von Stockvis und Jaarsveld (S. 980), die einmal als Ort der Hippursäurebildung beim Kaninchen die Nieren betrachten, dann aber auch wieder annehmen, dafs die Hippursäure nicht allein in der Niere entstehe, und weist darauf hin, dafs Salomon's Resultat mit dem von Schmiedeberg und Bunge (2) deshalb nicht stimme, weil zu den Versuchen einerseits Pflanzenfresser, anderseits Fleischfresser verwendet wurden.

E. Stadelmann (3) hat die *Umwandlung der Chinasäure in Hippursäure* im *Organismus der Säugethiere* untersucht. Er fand, dafs bei Hunden nach Zufuhr von Chinasäure keine Hippursäurebildung stattfindet, bei Herbivoren dagegen tritt nach Einverleibung von Chinasäure in den Magen Hippursäure im Harn auf, aber die Menge derselben ist viel geringer, als der eingeführten Chinasäure entspricht; die Hauptmenge der letzteren dürfte unverändert ausgeschieden werden. Den Ort der Umwandlung der Chinasäure verlegt Stadelmann in den Darm, obwohl der positive Beweis dafür nicht gelang; jedenfalls findet die Umwandlung im Blute und in den Geweben nicht statt.

O. Loew (4) hat aus dem *Wiesenheu* eine Säure abgeschieden, die Er nach ihren Reactionen für *Chinasäure* hält; diese Säure kann bei der *Bildung der Hippursäure* im Organismus der Pflanzenfresser eine wesentliche Rolle spielen.

E. Hallervorden (5) hat das *Verhalten des Ammoniaks im Organismus und seine Beziehung zur Harnstoffbildung* untersucht. Die Versuche wurden am Hunde angestellt und es wurde kohlens. Ammoniak verfüttert; dabei ergab sich, dafs nur sehr geringe Mengen von Ammoniak in den Harn übergehen, wäh-

(1) Zeitschr. physiol. Chem. **8**, 365. — (2) JB. f. 1877, 975. — (3) Arch. experim. Pathol. u. Pharmakol. **10**, 317. — (4) J. pr. Chem. [2] **19**, 309; **20**, 476. — (5) Arch. experim. Path. u. Pharmakol. **10**, 125.

rend die Hauptmenge desselben in Harnstoff umgewandelt im Harn erscheint.

A. Bornträger (1) hat Untersuchungen über die *Entstehung der Urochloralsäure* (2) und die *Beschaffenheit der Chloralharne* ausgeführt. Es wurde ermittelt, dafs selbst 0,05 und 0,02 procentige Aetzkalilösungen aus Chloral noch Chloroform abscheiden, dafs nach subcutaner Injection von Chloroform dieses nicht im Harn erscheint, ferner, dafs nach subcutanen Injectionen von Chloroform allein, sowie von Chloroform und ameisens. Natron im Harne keine *Urochloralsäure* erscheint. Wird Chloralhydrat mit Blut längere Zeit (24 Stunden) auf 37° erwärmt, so entsteht keine Urochloralsäure. Zur quantitativen Bestimmung der Urochloralsäure im Harne läfst sich das Drehungsvermögen derselben verwenden, da ihr spec. Drehungsvermögen in Lösungen von 3,5 Proc. abwärts als nahezu constant sich erwiesen hat und Harne mit höherem Gehalte nicht vorkommen; vor der optischen Prüfung müssen die Harne mit einer gemessenen Menge von Bleizuckerlösung entfärbt und filtrirt werden; ist der Gehalt des Harnes an Urochloralsäure sehr gering, so dampft man den Harn vorher auf die Hälfte oder ein Viertel ein, fällt mit Bleizucker, filtrirt und beobachtet erst dann die Drehung. Untersuchungen über den Gang der Ausscheidung der Urochloralsäure nach Einnahme von Chloralhydrat haben keine bestimmte Regel erkennen lassen. Die Urochloralsäure läfst sich durch Bleiessig aus Harn ausfällen; es ist bei der Ausfällung nicht möglich, sofort die richtige Menge Bleiessig zu treffen, weshalb man stets mehrere Versuche mit wachsenden Zusätzen des Reagens vornehmen mufs und die Prüfung erst dann als beendigt ansehen kann, wenn eine abermalige Steigerung des Bleiessigzusatzes das Drehungsvermögen des Harnes nicht mehr verringert, als der eingetretenen Verdünnung entspricht. Die Trommer'sche (resp. Fehling'sche) und die Böttger'sche Probe gestatten den Nachweis

(1) Inauguraldissertation, der Universität Marburg vorgelegt. Marburg 1879. — (2) JB. f. 1875, 880.

mäfsiger Mengen Glycose (von 0,1 bis 0,2 Proc. aufsteigend) neben ziemlich viel Urochloralsäure, aber die Auffindung von kleinen Quantitäten und Spuren des Kohlenhydrates neben viel Urochloralsäure ist mit Hülfe dieser Proben nicht zu erreichen. Die mit der Seegen'schen Modification ausgeführte Probe gestattet noch den Nachweis von 0,05 Proc. Glycose neben viel Urochloralsäure. In wieweit diese Verhältnisse durch den Gehalt der Chloralharne an unverändertem Chloral eine Umgestaltung erfahren, ist nicht mit Sicherheit festgestellt. Jedenfalls ist es schwer, die Frage, ob der Harn eines Patienten, der Chloral eingenommen hat, zuckerhaltig sei, sicher zu beantworten.

Maixner (1) hat Untersuchungen über das Vorkommen von *Eiweifspepton im Harne* und die Bedingungen seines Auftretens ausgeführt; Er fafst die Ergebnisse derselben in folgenden Sätzen zusammen : 1. Das Pepton erscheint im Harn bei krankhaften Processen. 2. Die Processe, welche die Peptonurie bedingen, betreffen a) allgemeine oder tiefe Störungen des Stoffwechsels, oder b) locale, pathologische Processe. 3. Als Repräsentant der ersten Kategorie ist die acute Phosphorvergiftung anzusehen. 4. Von den localen Leiden, welche constant Peptonurie bedingen, sind es : a) Eiterungsprocesse in irgend welchen Organen, b) croupöse Entzündungen der Lunge. 5. In jedem Eiter, gleichgültig, ob gut- oder bösartigem, läfst sich Pepton nachweisen. 6. Die Lösung der croupösen Lungenentzündung geschieht unter Bildung des Peptons. 7. Da das Pepton ein leicht diffusibler Körper ist, so ist sein Uebertreten ins Blut und sein Erscheinen im Harne leicht erklärlich. Der Nachweis des Peptons wurde von Maixner nach folgender neuen Methode geführt. Der schwach angesäuerte Harn wurde zum Sieden erhitzt, etwa coagulirtes Eiweifs durch Filtration entfernt, das Filtrat mit essigs. Blei und frisch gefälltem Bleihydrat gekocht, filtrirt, aus dem Filtrate das gelöste Blei durch Schwefel-

(1) Vierteljahrschr. pr. Heilkunde 1879, 75.

wasserstoff gefällt, das Filtrat vom Schwefelblei mit Tannin gefällt, der Niederschlag mit Tanninlösung gewaschen, mit Barythydrat verrieben, das nun erhaltene Filtrat zur Entfärbung tüchtig mit Luft geschüttelt und wenn nöthig nochmals filtrirt. Mit diesem letzten Filtrate wurden dann die Biuretreaction und die Reaction mit dem Millon'schen Reagens ausgeführt.

Nach Untersuchungen von J. Munk (1) hat der *Harn nach innerlichem Gebrauche von Rheum und Santonin* in beiden Fällen eine grünliche Färbung, die durch Alkalien in roth übergeht; eine Unterscheidung ist doch möglich : 1. Kohlens. Alkalien erzeugen in Rheumharn sofort Rothfärbung, im Santoninharn nur langsam und allmählich. 2. Die Färbung des Rheumharnes ist beständig, die des Santoninharnes verschwindet in 24 bis 48 Stunden (nur bei Anwendung von Aetznatron bleibt sie etwas länger). 3. Der durch Alkalien roth gefärbte Rheumharn wird durch Zinkstaub entfärbt, der Santoninharn nicht. 4. Fällt man Rheumharn mit Barytwasser oder Kalkmilch im Ueberschufs, so haftet die rothe Farbe am Niederschlag, das Filtrat ist farblos; beim Santoninharn erhält man umgekehrt einen farblosen Niederschlag und ein rothgefärbtes Filtrat.

E. Baumann und L. Brieger (2) haben nachgewiesen, dafs das *Indican des Harnes* die Alkaliverbindung der Aetherschwefelsäure eines hydroxylirten Indols ist, die Sie *Indoxylschwefelsäure* nennen. Es erscheint angezeigt, für die indigobildende Substanz des Harnes nur letztere Bezeichnung gelten zu lassen und den Namen Indican ausschliefslich für die indigobildende Substanz der Pflanze, die von der Indoxylschwefelsäure absolut verschieden ist, zu gebrauchen. Bei der Zersetzung der Indoxylschwefelsäure durch Salzsäure und Wasser entsteht als erstes Spaltungsproduct Indoxyl, das durch Condensation in einen rothen Farbstoff übergeht. Wird Indoxylschwefelsäure durch Salzsäure bei Gegenwart von Eisenchlorid oder etwas Chlorwasser zerlegt, so entsteht Indigo. Durch rasches Er-

(1) Zeitschr. anal. Chem. 1878, 522; Med. Centr. 1878, 411. — (2) Zeitschr. physiol. Chem. 3, 254.

hitzen des indoxylschwefels. Kaliums entstehen purpurne Dämpfe von Indigo.

O. Schmiedeberg und H. Meyer (1) haben die von C. Wiedemann (2) begonnenen Untersuchungen über *Stoffwechselproducte nach Campherfütterung* fortgesetzt; Sie fanden im Harne von Hunden, die mit Campher gefüttert waren : 1. Eine stickstofffreie gut krystallisirende Säure, welche Sie *α-Camphoglycuronsäure* nennen, 2. eine mit dieser isomere, amorphe Säure, die *β-Camphoglycuronsäure*, 3. eine amorphe, stickstoffhaltige Säure, wahrscheinlich *Uramidocamphoglycuronsäure*. Die α-Camphoglycuronsäure krystallisirt in weifsen, wachsartig glänzenden, drusenartig verwachsenen Täfelchen; sie ist in 16 bis 20 Thl. Wasser von gewöhnlicher Temperatur, sehr leicht in heifsem Wasser sowie in Alkohol löslich, in Aether unlöslich, sie hält Kupferoxyd bei Gegenwart von Alkali in Lösung, reducirt dasselbe aber selbst beim Kochen nicht; die Säure ist linksdrehend, es wurde gefunden $\alpha_D = - 32,85^0$; die über Schwefelsäure bei gewöhnlicher Temperatur getrocknete Säure hat die Zusammensetzung $C_{16}H_{24}O_8 + H_2O$. Das Krystallwasser geht bei 90 bis 100° im Vacuum fort, die wasserfreie Säure schmilzt bei 128 bis 130°. Von Salzen dieser Säure wurden dargestellt und untersucht ein krystallisirtes *Silbersalz* $C_{16}H_{23}AgO_8$ und ein krystallisirtes *Baryumsalz* $C_{16}H_{22}BaO_8 + H_2O$. — Die β-Camphoglycuronsäure besitzt bis auf die Krystallisationsfähigkeit alle Eigenschaften der α-Camphoglycuronsäure, mit welcher sie isomer ist; sie wird aus ihrem Silbersalz durch Zerlegen mit Schwefelwasserstoff und Eindampfen der Lösung als Syrup erhalten, der endlich über Schwefelsäure zu einer spröden, leicht zerreibbaren Masse austrocknet, die bei 100° ohne nennenswerthen Gewichtsverlust schmilzt; ihr krystallisirtes Silbersalz ist nach der Formel $C_{16}H_{23}AgO_8 + 3 H_2O$ zusammengesetzt. Durch Behandeln mit verdünnter Schwefelsäure oder Salzsäure wird die Camphoglycuronsäure gespalten in *Campherol* und *Glycuronsäure*. Das

(1) Zeitschr. physiol. Chem. 3, 422. — (2) JB. f. 1877, 1010.

Campherol ist eine farblose, in weichen Tafeln krystallisirende Substanz, in Wasser, sowie in Aether ist es löslich, es schmilzt bei 197 bis 198°, beginnt schon vorher zu sublimiren und ist auch beim Destilliren seiner Lösung mit den Wasserdämpfen flüchtig; es ist rechtsdrehend und hat die Zusammensetzung $C_{10}H_{16}O_2$, ist demnach mit dem aus Monochlorcampher durch alkoholische Kalilauge darstellbaren Oxycampher isomer. Das Campherol liefert bei der Oxydation mit Salpetersäure Camphersäure; mit Säuren bildet es leicht Aether, mit Alkalien geht es keine Verbindungen ein. Das Campherol dürfte ähnlich dem Borneol ein secundärer Alkohol sein und zum Campher in der durch die folgenden Formeln ausgedrückten Beziehung stehen :



Die *Glycuronsäure* kann aus ihrer wässerigen Lösung in grofsen farblosen Krystallen erhalten werden, die in Alkohol unlöslich sind; sie ist rechtsdrehend, löst bei Gegenwart von Alkalien Kupferoxyd auf und reducirt dasselbe beim Erwärmen zu Oxydul; die Zusammensetzung der Glycuronsäure entspricht der Formel $C_6H_8O_6$; durch Bleiessig und Ammoniak wird sie aus ihren Lösungen gefällt. Die Analyse eines Barytsalzes führte zu der Formel $(C_6H_9O_7)_2Ba$; demnach ist die Glycuronsäure eine einbasische Säure von der Formel $C_6H_{10}O_7$ und die früher erwähnten Krystalle wären als ihr Anhydrid zu betrachten, das ähnlich wie Lactid aus Milchsäure entsteht. Die Camphoglycuronsäure wird unter Wasseraufnahme nach folgender Gleichung gespalten :


$$C_{16}H_{24}O_8 + H_2O = C_{10}H_{16}O_2 + C_6H_{10}O_7.$$

Bei der Oxydation der Camphoglycuronsäure durch Salpetersäure oder Chromsäure entstehen Kohlensäure, Ameisensäure, Camphersäure, Campherol, etwas unveränderte Glycuronsäure und geringe Mengen von Nebenproducten. Die Glycuronsäure ist wahrscheinlich ein Abkömmling der Dextrose, eine Aldehydsäure, der vielleicht die Constitutionsformel $(CH.OH)_4\begin{cases} CHO \\ COOH \end{cases}$

zukommt; die Camphoglycuronsäure dürfte nach ihrem Verhalten eine Ketonsäure sein, deren Zusammensetzung durch die Formel

$$C_8H_{14}\left|\begin{matrix}CH\text{-}CO(CH_2O)_4COOH\\ CO\end{matrix}\right.$$

ausgedrückt wird. Die nach Campherfütterung im Harne auftretende stickstoffhaltige Säure konnte weder als solche, noch in Salzverbindungen rein erhalten werden, ihre Reactionen machen es wahrscheinlich, daſs sie *Uramidocamphoglycuronsäure* ist. Die Entstehung der Camphoglycuronsäure im thierischen Organismus dürfte erfolgen, indem der Campher zu Campherol oxydirt wird und dieses sich mit der Glycuronsäure paart, welche man als ein Zwischenproduct der Verbrennung des Zuckers im Organismus betrachten könnte. Es wird auch auf die unverkennbare Aehnlichkeit hingewiesen, welche zwischen Jaffé's (1) Uronitrotoluolsäure und der Camphoglycuronsäure besteht.

A. Annuschat (2) hat durch Untersuchungen des Harnes einer bleikranken Frau und eines mit Bleizucker chronisch vergifteten Hundes den Beweis erbracht, daſs die *Ausscheidung des Bleis nach Bleivergiftung* im Harn durch Verabreichung von Jodkalium wesentlich befördert wird.

B. Dehmel (3) wollte nachsehen, ob bei Thieren durch Milchstauung gröſsere Mengen von Milchzucker in den Harn übergeführt würden, wie dieſs von Hofmeister (4) bei Wöchnerinnen nachgewiesen wurde; Er erzeugte bei einer Ziege Milchstauung und untersuchte den dann producirten Harn, indem Er diesen ganz nach dem Vorgange von Hofmeister verarbeitete, thatsächlich konnte Er auch einen reducirenden Körper nachweisen; auch der Harn nicht milchproducirender Herbivoren zeigte einen, wenn auch geringen Gehalt an dieser reducirenden Substanz. Es enthält demnach der *Herbivorenharn* eine *rechtsdrehende*, stark *reducirende Substanz;* ob dieselbe

(1) JB. f. 1878, 988. — (2) Arch. experim. Pathol. u. Pharmakol. 10, 261. — (3) Landw. Vers.-Stat. 24, 43. — (4) JB. f. 1877, 1003.

Milchzucker oder ein anderes Kohlenhydrat ist, bleibt vorläufig unentschieden.

R. Moutard-Martin und Ch. Richet (1) haben durch Thierexperimente nachgewiesen, daſs durch *Einspritzungen* von *Zuckerlösung in die Venen Polyurie*, *Glycosurie* und *Azoturie* erzeugt wird. Es genügt, 0,5 g Invertzucker pro kg Lebendgewicht einem Thiere einzuführen, um eine sehr bemerkenswerthe Polyurie in ganz kurzer Zeit hervorzubringen.

Th. Görges (2) hat Untersuchungen über die *unter physiologischen Bedingungen eintretende Alkalescenz des Harnes* ausgeführt, aus deren Resultaten Er folgende Schlüsse zieht: 1. Nach jeder Mahlzeit, mochte dieselbe in gemischter, animalischer oder vegetabilischer Nahrung bestanden haben, fand eine Abnahme der Säure des Urins statt, in der Weise, daſs bei animalischer und gemischter Kost nach zwei Stunden die saure Reaction in die alkalische überging, in der dritten bis zur fünften Stunde nach der Mahlzeit die Alkalescenz des Urins ihren Höhepunkt erreichte, worauf derselbe meist ziemlich schnell wieder sauer wurde. Diese Säureabnahme war caeteris paribus nach einer gemischten Mahlzeit gröſser, als bei einer aus rein animalischer Kost bestehenden. Bei lediglich vegetabilischer Nahrung (excl. pflanzensaure Alkalien) war die Abnahme der Säure, wenn auch constant, doch nicht immer genügend, alkalische Reaction zu veranlassen. 2. Die Säureintensität des Urins war Morgens beim Erwachen am gröſsten, nahm dann von Stunde zu Stunde ab, bis sie zwischen Frühstück und Mittagessen ihren niedrigsten Punkt erreichte. 3. Die alkalische Reaction des Urins trat früher ein und dauerte kürzere Zeit, wenn die Hauptmahlzeit zu einer früheren Stunde eingenommen wurde. 4. Die saure Reaction des Urins wurde erhöht durch die Einführung verdünnter Salzsäure; wurde diese gleichzeitig mit der Mahlzeit einverleibt, so wurde der Einfluſs der Mahlzeit auf die Säure des Urins so beschränkt, daſs die saure Reaction nicht

(1) Compt. rend. **90**, 107, 240. — (2) Arch. experim. Pathol. u. Pharmakol. **11**, 156.

aufgehoben, aber vermindert wurde. 5. Wurden neben den Nahrungsmitteln kohlens. Alkalien genossen, so trat die alkalische Reaction des Urins früher ein, wurde intensiver und dauerte länger, als nach einer gewöhnlichen Mahlzeit. 6. Warme Bäder hatten keinen oder nur einen sehr geringen Einflufs auf die Reaction des Harnes; nur einmal wurde eine Abnahme der sauren Reaction beobachtet. 7. Die alkalische Reaction des Harns nach der Nahrungsaufnahme wurde wahrscheinlich durch die basischen Phosphate des Kaliums und Natriums, besonders das alkalisch reagirende zweibasisch-phosphors. Natrium und die kohlens. Alkalien, vor allem das Natriumcarbonat verursacht. 8. Sedimentbildung wurde im frisch entleerten alkalischen Harn weder nach Aufnahme von Nahrung, noch nach Einführung von kohlens. und pflanzens. Alkalien beobachtet; erst nach 24 Stunden bildete sich in solchem Harne eine Trübung und an der Oberfläche eine schillernde Haut, beide leicht löslich in verdünnten Säuren. 9. Trübung und schillernde Haut bestanden aus amorphem Calciumphosphat, daneben waren im Harne vereinzelte Krystalle von Tripelphosphat. 10. Der nach Nahrungsaufnahme, besonders nach Einführung von Alkalien nur schwach saure, neutrale oder alkalische Harn trübte sich beim Kochen und schied Calciumphosphat in Flocken aus, das sich auf Zusatz weniger Tropfen verdünnter Säure vollständig löste.

W. Schröder (1) findet, dafs man für den *Stickstoffgehalt des Harnes* gleiche Werthe findet, ob man den mit Oxalsäure versetzten Harn im Vacuum oder auf dem Wasserbade verdampft und dann nach der Will-Varrentrapp'schen Methode behandelt. Die Seegen'sche Methode liefert den Stickstoffgehalt des Harnes zu klein.

G. Roster (2) hat in den orientalischen Bezoaren neben der *Lithofellinsäure* noch eine Säure aufgefunden, die Er *Lithobilinsäure* nennt. Für die Lithofellinsäure bestätigt Er den bekannten Schmelzpunkt von 204 bis 205° der krystallisirten und

(1) Zeitschr. physiol. Chem. 3, 70. — (2) Ber. 1879, 1925; Gazz. chim. ital. 9, 462, 546.

105 bis 110° der überschmolzenen, glasartigen Säure, ferner die Wöhler'sche Formel $C_{20}H_{36}O_4$. Die Lösungen der Säure sowie ihres Natron- und Barytsalzes sind rechtsdrehend. Die Analysen des Baryumlithobilates führten zu der Formel $C_{60}H_{114}BaO_{12} + 6H_2O$. Die daraus abgeschiedene Säure schmilzt bei 199°, erstarrt glasig, schmilzt dann aber wieder bei derselben Temperatur; die Lösungen sind auch rechtsdrehend. Beide Säuren geben die Pettenkofer'sche Gallenreaction und erzeugen mit warmer concentrirter Salzsäure eine intensive, rothviolette Färbung. Die Alkalisalze können nach Art der Seifen durch concentrirte caustische Laugen oder durch Kochsalzlösung abgeschieden werden.

G. Thoms und P. von Berg (1) fanden in den *Concretionen* aus dem *Geschwüre* an einem *Pferdekiefer* :

I.

Feuchtigkeit bei 100°	0,90	Proc.
Glühverlust vor dem Gebläse	45,42	„
Glührückstand	53,68	„
	100,00.	

II.

Feuchtigkeit bei 100°	0,90	Proc.
Organische Substanz	5,84	„
Kalk	51,07	„
Magnesia	0.56	„
Eisenoxyd	0.24	„
Kohlensäure	39,58	„
Phosphorsäure	1,46	„
Kieselsäure	0,25	„
	100,00.	

Nach Peters (2) hatte der 4 kg schwere *Magenstein* eines vorwiegend mit Kleie gefütterten Pferdes folgende Zusammensetzung :

(1) Landw. Vers.-Stat. **24**, 49. — (2) Dingl. pol. J. **231**, 383.

Wasser	4,22 Proc.
Organische Substanzen	6,20 "
Phosphors. Ammoniak-Magnesia . .	87,37 "
Phosphors. Kalk	0,11 "
Phosphors. Eisenoxyd	0,29 "
Kieselsäure	1,36 "
Kali- und Natronsalze u. s. w. . .	0,45 "

G. Valentin (1) hat die Fortsetzung Seiner (2) *eudiometrisch-toxicologischen Untersuchungen* veröffentlicht.

Sotnitschewsky (3) hat durch Versuche an Thieren nachgewiesen, dafs bei *Phosphorvergiftung* Leucin und Tyrosin während des Lebens im Organismus gebildet werden und nicht als postmortale Fäulnifsproducte anzusehen sind; ferner hat Er gefunden, dafs die Anwesenheit von nicht zu wenig Phosphor wenn nicht vollkommen die Chylusresorption unterbricht, so doch dieselbe bedeutend behindert.

Th. Husemann (4) theilt die Ergebnisse von Untersuchungen über die *antagonistische Wirkung des Chlorals* gegen *Krampfgifte* mit.

Vulpian (5) hat die Wirkung des alkoholischen Extractes von *Strophantus hispidus* und des Muscarins auf *Helix pomatia* untersucht; diese beiden Substanzen, welche sich bei höheren Thieren als *Herzgifte* erwiesen hatten, zeigten auch ganz analoge Wirkungen auf *Helix pomatia* und auch bei diesem Versuchsthier konnte der Antagonismus zwischen Muscarin und Atropin constatirt werden.

E. Yung (6) hat die *Wirkung von Curare, Strychnin, Atropinsulfat, Digitalin* und *Nicotin* auf *Crustaceen* untersucht.

M. J. Rofsbach und B. v. Anrep (7) haben neue Studien über den *physiologischen Antagonismus der Gifte* veröffentlicht.

Arm. Moreau (8) hat die *Wirkung des Natrium-* und *Magnesiumsulfats* experimentell am Thiere studirt.

(1) Arch. experim. Pathol. u. Pharmakol. **11**, 65, 399. — (2) JB. f. 1877, 1009. — (3) Zeitschr. physiol. Chem. **3**, 391. — (4) Arch. Pharm. [3] **15**, 481. — (5) Compt. rend. **88**, 1293. — (6) Compt. rend. **89**, 183. — (7) Pflüger's Arch. Physiol. **21**, 1. — (8) Compt. rend. **88**, 737.

P. Cazeneuve (1) hat Experimentalstudien über die *Wirkung* des *Phosphors* auf die *Harnausscheidung* angestellt und bei Hunden und Katzen gefunden, dafs toxische Dosen von Phosphor eine Vermehrung des Harnstoffs, der Phosphorsäure, Schwefelsäure, des Eisens und des Gesammtstickstoffs bewirken. Dieses Resultat dürfte einen Beweis für die Annahme abgeben, dafs bei der Phosphorvergiftung zahlreiche rothe Blutkörperchen zerstört werden.

J. Clark und Henderson (2) haben die *Wirkung* des *Phosphorwasserstoffs auf den thierischen Organismus* untersucht; das Gas verursachte bei kleinen Thieren Athembeschwerden und Hautausschläge, selbst sehr kleine Mengen ($^1/_{5000}$) verursachen den Tod; das Blut der Thiere ist dunkel, die Lungen sind entzündet. Leber und Blut mit Zink und Schwefelsäure in einem Gasentwicklungsapparate behandelt, liefern ein grün brennendes Gas, dessen Flamme das charakteristische Phosphorspectrum zeigt.

Cl. Winkler (3) stellt die seither gemachten Beobachtungen über die *physiologischen Wirkungen des Stickoxyduls* zusammen und theilt mit, dafs ein von Otto Schür in Stettin durch Sättigen von Wasser mit Stickoxydul unter hohem Drucke bereitetes moussirendes Getränk, das *Stickoxydulwasser*, keinerlei auffallende Wirkungen auf den menschlichen Organismus ausübt, selbst wenn 250 ccm davon auf einmal getrunken werden.

C. Binz und H. Schulz (4) haben die *Arsengiftwirkung vom chemischen Standpunkte* untersucht. Sie constatiren als Ergebnifs Ihrer Versuche: 1) Im Organismus entsteht aus *arseniger Säure* Arsensäure und aus *Arsensäure* arsenige Säure. 2) Die beiden Umwandlungen werden aufserhalb und innerhalb des Organismus in kurzer Zeit von protoplasmatischem Gewebe vollzogen. 3) Die Umwandlung beider Säuren in einander bedingt innerhalb der sie vollziehenden Eiweifsmoleküle heftiges Hin-

(1) Compt. rend. **89**, 990. — (2) Chem. News **39**, 102. — (3) Dingl. pol. J. **231**, 368. — (4) Arch. experim. Pathol. u. Pharmakol. **11**, 200.

und Herschwingen von Sauerstoffatomen. Dieses, je nach der vorhandenen Menge der Atome, ist die Ursache der giftigen oder therapeutischen Wirkungen des Arsens. Diese Schlüsse werden hierauf an toxicologisch und therapeutisch bekannten Ergebnissen geprüft, endlich wird ein Vergleich des Arsens mit den übrigen Elementen der Stickstoffgruppe hinsichtlich der Wirkungen auf den Organismus angestellt.

O. Caillol de Poncy und Ch. Livon (1) wollten experimentell feststellen, ob die von Scolosuboff (2) behauptete *Anhäufung des Arsens im Gehirn* als eine einfache Ablagerung zu betrachten sei, oder ob das Arsen in einer im Gehirn vorkommenden Verbindung ein Element vertrete. Es lag am nächsten, zu vermuthen, daſs das Arsen den Phosphor des Gehirn-Lecithins vertrete. Um die Richtigkeit dieser Annahme zu prüfen, wurden Meerschweinchen durch längere Zeit einer genau bestimmten Fütterung unterzogen und täglich die Phosphorsäure in ihrem Harn quantitativ bestimmt, hierauf wurde bei gleichbleibendem Futter an die Thiere auch eine kleine Menge Arsenik verfüttert und auch jetzt wurde die Phosphorsäure des Harns bestimmt. Es stellte sich nun heraus, daſs in der Periode der Arsenikfütterung die Ausscheidung der Phosphorsäure bedeutend vergröſsert war. Daraus ziehen Caillol de Poncy und Livon den Schluſs, daſs das Arsen den Phosphor des Lecithins substituirt und daſs der aus dem Lecithin ausgetretene Phosphor als Phosphorsäure im Harn erscheint.

E. Ludwig (3) hat eine Untersuchung über die *Vertheilung des Arsens im thierischen Organismus nach Einverleibung von arseniger Säure* ausgeführt. Als Untersuchungsobjecte dienten die Organe von Selbstmördern, die sich mit Arsenik vergiftet hatten und die Organe von Hunden, die zum Theil acut, zum Theil chronisch mit Arsenik vergiftet worden waren. Bei allen Versuchen wurde übereinstimmend gefunden, daſs in der *Leber* am meisten Arsen sich ansammelt, daſs bei acuten Vergiftungen

(1) Compt. rend. 88, 1212. — (2) JB. f. 1875, 867. — (3) Wien. Acad. Anzeiger, 1879, 181.

auch die *Niere* reich an Arsen ist, während der *Knochen*, sowie das *Gehirn* nur sehr geringe Mengen des Giftes enthalten. Bei chronischen Vergiftungen mit Arsenik, die nicht zum Tode führen, bleibt, wenn die Einverleibung des Giftes ausgesetzt wird, dieses am längsten in der Leber, während es aus den übrigen Organen viel früher abgeschieden wird. Beispielsweise ergaben die Organe eines Selbstmörders, der einer acuten Arsenikvergiftung erlegen war, bei der Untersuchung folgende Resultate : Die Leber, deren Gewicht 1480 g betrug, lieferte 0,1315 g arsensaure Ammonmagnesia, während 1481 g Gehirn nur 0,0015 g derselben Arsenverbindung lieferten; aus 144 g Niere wurden 0,0195 g und aus 600 g Muskel 0,002 g arsensaure Ammonmagnesia erhalten; in den Knochen waren deutlich nachweisbare Arsenspuren enthalten. Die Resultate der Untersuchung stehen in directem Widerspruch mit den von Scolosuboff (1) erhaltenen, der angiebt, immer im Gehirn am meisten Arsen gefunden zu haben.

H. Schulz (2) hat durch Versuche an Kaninchen nachgewiesen, dafs sowohl die *Monophenylarsinsäure*, als die *Diphenylarsinsäure* als *Gifte* wirken und hinsichtlich ihrer Wirkungsart mit anderen toxicologisch geprüften Arsenverbindungen übereinstimmen; möglicherweise zerfallen die beiden Verbindungen im Organismus unter Wasseraufnahme in Benzol- und Arsensäure. Derselbe (3) weist durch Thierversuche die *Giftigkeit* der *Kakodylsäure (Dimethylarsinsäure)* nach, die von Bunsen geleugnet, von Lebahn aber schon 1868 constatirt war.

Rabuteau (4) hat die *Wirkung des methylschwefelsauren Natriums* auf den thierischen Organismus untersucht. 10 g des Salzes, welche in wässeriger Lösung durch intravenöse Injection einem Hunde beigebracht wurden, erzeugten bei dem Thiere keine auffallenden Erscheinungen. In Mengen von 15 bis 20 g wirkt es beim Menschen schwach purgirend. Das Salz wird im Organismus fast vollständig zersetzt, das daraus entstandene

(1) JB. f. 1875, 867. — (2) Ber. 1879, 21. — (3) Daselbst, 22; Arch. experim. Pathol. u. Pharmakol. **11**, 131. — (4) Compt. rend. **88**, 301.

schwefelsaure Natrium wird im Harne abgeschieden; es verhält sich demnach ganz analog dem äthylschwefelsauren Natrium.

Arloing (1) beschreibt die *physiologische Wirkung* des *ameisensauren Natriums*. Es wirkt auf den Kreislauf und die Athmung ein und setzt die Körpertemperatur herab. Sobald die angewendete Dosis des Salzes 1 g für 1 kg Lebendgewicht des Thieres überschreitet, wirkt es giftig.

Arloing (2) hat neue Experimente über die *Chloralwirkung* angestellt und ist durch die Resultate derselben zu folgenden Sätzen gelangt : 1) Das Chloral zersetzt sich im Blute des Thieres in Chloroform und ameisensaures Alkali. 2) Die anästhesirende Wirkung des Chlorals kommt dem Chloroform zu. 3) Das ameisensaure Alkali unterstützt die Wirkungen mechanisch, indem es die Circulation beschleunigt und auf diese Weise das Nervensystem leicht mit dem Anästheticum versorgt.

A. Högyes (3) hat detaillirte Studien über die *physiologische Wirkung des Jodoforms* und *dessen Umwandlung im Organismus* angestellt.

Ch. Livon (4) untersuchte die *Wirkung der Salicylsäure* auf den Muskel.

P. Bouloumié (5) hat einen Aufsatz über die medicinischen *Wirkungen des salicylsauren Natrons* veröffentlicht.

W. Filehne (6) hat Untersuchungen über die *Einwirkung des Morphiums auf die Athmung* ausgeführt.

B. v. Anrep (7) hat die *physiologischen Wirkungen des Cocaïns* untersucht.

J. L. Prevost (8) hat die *physiologischen Wirkungen* des *bromwasserstoffsauren Coniins* untersucht.

E. Heckel (9) hat die *Wirkung des Strychnins auf Gastropoden* studirt. Als Versuchsthiere wurden *Helix pomatia* und

(1) Compt. rend. **89**, 487. — (2) Compt. rend. **89**, 245, 526. — (3) Arch. experim. Pathol. u. Pharmakol. **10**, 228. — (4) Compt. rend. **89**, 956. — (5) Monit. scientif. [3] **9**, 746. — (6) Arch. experim. Pathol. u. Pharmakol. **10**, 442; **11**, 45. — (7) Pflüger's Arch. Physiol. **21**, 38. — (8) Compt. rend. **89**, 180. — (9) Compt. rend. **88**, 918.

aspersa, ferner *Zonites algirus* verwendet, das Strychnin wurde den Thieren als wässerige Lösung des schwefelsauren und oxalsauren Salzes einverleibt. Es ergab sich, daſs diese Thiere einen hohen Grad von Unempfindlichkeit gegen das Strychnin besitzen und daſs gröſsere Dosen dieselben Erscheinungen hervorbringen, wie bei höheren Thieren, indem es auch hier als tetanisirendes Gift wirkt.

Jousset de Bellesme (1) hat durch Versuche an Hunden, Katzen, Meerschweinchen und Fröschen nachgewiesen, daſs die *Rückstände von der Fuchsinbereitung*, die unter dem Namen *grenat* in den Handel kommen und zum Färben des Weines verwendet werden, schädliche Wirkungen ausüben. Alle Thiere, denen selbst geringe Mengen von diesen Rückständen einverleibt wurden, gingen in drei bis sechs Wochen zu Grunde, nachdem sich die Erscheinungen der Urämie in allen Fällen eingestellt hatten; es wurden in 100 Thl. Blut bis 0,336 Thl. Harnstoff gefunden, während normales Blut in 100 Thl. nur 0,016 Thl. Harnstoff enthält.

M. Poincaré (2) untersuchte die *Wirkung* von *Nitrobenzoldämpfen* an Meerschweinchen. Alle Versuchsthiere, welche längere Zeit die Dämpfe eingeathmet hatten, gingen zu Grunde. Im Blute der Thiere fand man kleine Tröpfchen von Nitrobenzol.

Poincaré (3) hat die *Wirkungen des Terpentinöls* studirt, einerseits an Arbeitern, die viel mit dieser Substanz umgehen, anderseits an Thieren, welche mit Terpentinöldampf beladene Luft einathmeten. Die Wirkungen, welche sich in mannigfaltiger Weise an verschiedenen Organen äuſsern, treten beim ungarischen und amerikanischen Terpentinöl viel heftiger auf, als beim französischen.

P. Albertoni (4) findet die Wirkung der *Jaborandiblätter* (5) aus verschiedenen Quellen wesentlich verschieden; auf Grund von Thierversuchen ist Er der Ansicht, daſs das reine *Pilocarpin*

(1) Compt. rend. **88**, 187. — (2) Compt. rend. **89**, 221. — (3) Compt. rend. **88**, 958. — (4) Arch. experim. Pathol. u. Pharmakol. **11**, 415. — (5) JB. f. 1875, 845.

nicht nur ein einziges wirksames Princip, sondern deren zwei enthalte.

M. Moriz (1) hat die physiologischen Wirkungen einiger Präparate von *Gelsemium sempervirens* untersucht, und zwar einer Tinctur, welche aus frischer Wurzel bereitet war, eines flüssigen Extractes und des reinen salzsauren Gelseminins.

A. Jarisch (2) hat die Resultate der Untersuchungen von Harn und Blaseninhalt einiger an *Pemphigus* Erkrankter mitgetheilt. Die Untersuchung des Harns ergab keine auffälligen Abweichungen von der Norm. In dem Inhalte der Pemphigusblasen, der frisch und unzersetzt zur Untersuchung gelangte, wurden Paraglobulin, Serumeiweifs, Fett (Aetherextract), Harnstoff und unorganische Salze gefunden; Ammoniak enthielt der Blaseninhalt nicht. Bamberger hatte angegeben, dafs in dem Blaseninhalte Ammoniak nachzuweisen sei.

H. Weidel (3) hat eine eingehende Untersuchung des *animalischen Theers* unternommen. Der dicke, braunschwarze, aus sorgfältig entfetteten Knochen gewonnene Theer wurde destillirt und in drei Portionen von 80 bis 120°, von 120 bis 200° und von 200 bis 250° aufgefangen. Aus den Destillaten wurden die Basen durch Ausschütteln mit verdünnter Schwefelsäure abgesondert, durch Zerlegen der entstandenen Sulfate und Destillation über festem Aetznatron wurden die Basen gereinigt; das Gemenge derselben destillirte zwischen 95 und 250°. Das bei 133 bis 139° Uebergehende gab bei der Analyse Zahlen, die mit den für *Picolin* (4) berechneten übereinstimmen; es besteht aber aus zwei Isomeren, die sich nur in der Form ihrer Platindoppelsalze gut von einander trennen lassen; geschieht die Trennung und zerlegt man die beiden Platinverbindungen, so erhält man das *α-Picolin* vom Siedepunkte 133,9° (uncorrigirt) und das *β-Picolin* vom Siedepunkte 140,1°. Das α-Picolin ist optisch inactiv, das β-Picolin schwach linksdrehend. Durch Oxydation des zwischen 132 und 140° siedenden Basengemenges wurden neben

(1) Arch. experim. Pathol. u. Pharmakol. **11**, 299. — (2) Wien. Acad. Ber. (3. Abth.) **80**, 158. — (3) Ber. 1879, 1989. — (4) JB. f. 1677, 436; f. 1878, 438.

Kohlensäure, etwas Valeriansäure und Oxalsäure hauptsächlich zwei Säuren von der Zusammensetzung $C_6H_5NO_2$ erhalten, deren eine sich als *Nicotinsäure* erwies, während die andere neu ist und von Weidel als *Picolinsäure* bezeichnet wird. Diese Picolinsäure wurde genau untersucht, es sind zahlreiche Salze derselben analysirt worden, auch eine Verbindung mit Salzsäure, sowie eine Platinchloriddoppelverbindung der letzteren. Durch trockene Destillation des picolins. Kalks entsteht *Dipyridin* ($C_{10}H_{10}N_2$), durch Erhitzen der Picolinsäure mit alkoholischer Kalilauge erhält man Pyridin und Kohlensäure als Spaltungsproducte. Durch Einwirkung von nascirendem Wasserstoff liefert die Picolinsäure eine neue Säure von der Zusammensetzung $C_6H_8O_3$. Nach den analytischen Ergebnissen und den ausgeführten Reactionen betrachtet Weidel die Picolinsäure als *Pyridincarbonsäure* und faſst ihre Bildung aus dem Picolin nach folgender Gleichung auf : $C_6H_7N + O_3 = C_6H_5NO_2 + H_2O$.

D. de Jonge (1) hat in der Fortsetzung Seiner (2) Untersuchungen über das Talgdrüsensecret der Vögel zunächst das Vorhandensein von *Cetylalkohol* sicher gestellt und quantitative Analysen der Secrete von der Gans und der Wildente ausgeführt; Er fand in den Secreten :

	Gans	Wildente
Feste Bestandtheile	391,93	415,34
Wasser	608,07	584,66
Eiweiſsstoffe und Nucleïn	179,66	127,63
In absolutem Aether lösliche Bestandtheile	186,77	247,08
Alkoholextract	10,90	18,31
Wasserextract	7,58	11,31
Lösliche Asche	3,71	9,85
Unlösliche Asche	3,36	1,66
In Aetherextract waren :		
Cetylalkohol	74,23	104,02
Oelsäure	56,48	—
Niedere Fettsäuren	3,73	14,84
Lecithin	2,33	—

(1) Zeitschr. physiol. Chem. **3**, 225; Chem. Centr. 1879, 583; Dingl. pol. J. **234**, 431. — (2) JB. f. 1878, 1013.

Durch die Untersuchungen ist erwiesen, dafs auch in anderen Thierklassen Vorrichtungen existiren, durch welche Secrete gebildet werden, die den fetthaltigen Hautsecreten der Säugethiere chemisch nahe stehen.

C. Bancel und C. Husson (1) haben die Ursache der *Phosphorescenz des Hummerfleisches*, sowie des Fleisches anderer Seethiere zu ergründen versucht. Die Phosphorescenz tritt zugleich mit der ersten Veränderung des Fleisches, der Bildung einer schleimigen Masse auf. Bei der mikroskopischen Untersuchung findet man auf der Oberfläche gelbrothe aërobie Pilze, die während des Tages Kohlensäure zerlegen, somit Sauerstoff abgeben, welcher in der Flüssigkeit gelöst bleibt; in der Nacht nehmen diese Pilze Sauerstoff auf und geben Kohlensäure ab. In der schleimigen Masse sind anaërobie Pilze, die während des Tages wegen des vorhandenen Sauerstoffs in ihrer Entwicklung gehemmt sind, während sie zur Nachtzeit aufleben und die Substanz zerstören, in der sie leben, wobei einerseits Sauerstoff condensirt wird, während anderseits Kohlenwasserstoffe und Phosphorwasserstoff entstehen, wenn in dem Entwicklungsmedium phosphorhaltige Substanzen vorhanden sind; wenn man an die oxydirende Kraft der Fermente denkt, so wird man zugeben, dafs diese Wasserstoffverbindungen in dem Mafse verbrennen, als sie entstehen und so läfst sich die Phosphorescenz leicht erklären.

C. Binz (2) hat experimentell nachgewiesen, dafs das *Kaliumchlorat durch Eiter, Hefe und Fibrin reducirt wird*, wenn das Salz in Wasser gelöst mit diesen Substanzen längere Zeit bei Zimmer- bis Blutwärme in Berührung bleibt, besonders rasch aber dann, wenn Fäulnifs eintritt.

M. Giunti (3) hat in *Fledermausexcrementen*, welche sich in einer Höhle bei Castrovillari massenhaft angesammelt haben, etwa 46 Proc. Asche und in dieser etwa 0,8 Proc. *Kupferoxyd* gefunden. Daraufhin hat Er auch Kupferoxyd in der Asche

(1) Compt. rend. **88**, 191. — (2) Arch. experim. Pathol. u. Pharmakol. **10**, 153. — (3) Gazz. chim. ital. **9**, 546.

der *Fledermäuse* selbst und in vielen denselben zur Nahrung dienenden *Insecten* aufgefunden und quantitativ bestimmt. In *Fledermäusen, Stacheligeln, Eidechsen, Nacktschnecken* und in verschiedenen *Käfern* wurde ein Gehalt von Kupferoxyd von 0,02 bis 0,08 Proc. gefunden. Das Kupfer scheint demnach im Thierreiche verbreiteter zu sein, als man bisher annahm. In der Abhandlung ist die Methode zur Abscheidung des Kupferoxyds angegeben, es ist nicht daraus ersichtlich, daſs bezüglich der angewandten Gefäſse und Reagentien Controlversuche angestellt wurden.

N. T. Lupton (1) hat nach der Pettenkofer'schen Methode zahlreiche *Kohlensäurebestimmungen* in der *Zimmerluft öffentlicher Schulen* ausgeführt und deren Resultate veröffentlicht.

Gährung, Fäulniſs und Fermente.

Auch dieſsmal (2) ist die Theorie der *Gährung* Gegenstand eifriger Auseinandersetzungen. Berthelot (3) eröffnet die Discussion, indem Er nochmals auf die posthume Arbeit Claude Bernard's zu sprechen kommt. Er weist ferner darauf hin, daſs nach Pasteur's Hypothese : die *Hefe* entziehe bei Luftabschluſs dem Zucker Sauerstoff, die Hefe an Sauerstoffgehalt zunehmen müſste, während die vorliegenden Hefenanalysen dem widersprechen. Auch die nähere Zusammensetzung der Hefe steht mit der Pasteur'schen Anschauung im Widerspruche, denn die Cellulose ist lediglich ein Anhydrid des Zuckers, Fett ist sauerstoffärmer als dieser, kann also nur durch Reductionsprocesse entstehen und auch für die Proteïnsubstanz der Hefe berechnet Er einen Ueberschuſs an Wasserstoff, wenn vorerst die dem O zur Wasserbildung und die dem N zur Ammoniakbildung nothwendigen Mengen in Abzug gebracht sind. —

(1) Chem. News 39, 180. — (2) Vgl. JB. f. 1878, 1014. — (3) Compt. rend. 88, 18.

T r e c u l (1) sucht in P a s t e u r 's aufeinanderfolgenden Arbeiten über die Art der Gährungsfermente Widersprüche nachzuweisen. P a s t e u r (2) entgegnet B e r t h e l o t und weist darauf hin, dafs dessen Einwurf darum hinfällig wird, weil ja doch der dem Zucker entzogene Sauerstoff in Form von Kohlensäure austreten kann und dieser Einwurf ja auch auf die Entwicklung der Hefe bei Luftzutritt bezogen werden müfste. — B e r t h e l o t (3) äufsert sich wieder dahin, dafs wenn die Hefe als solche bei Sauerstoffzutritt Kohlensäure entwickelt, diefs noch kein Beweis dafür sei, dafs sie auch bei Abschlufs von Sauerstoff so wirke. Er sieht in den Fermentationsprocessen einfache chemische Vorgänge, die mit der Lebensthätigkeit mikroskopischer Organismen nicht nothwendig verbunden sind. P a s t e u r (4), T r e c u l (5) und wieder P a s t e u r (6) setzen ihre Polemik fort. P a s t e u r (7) verwahrt sich gegen B e r t h e l o t's Vorwurf, unbegründete Hypothesen aufzuwerfen, dafür schiebt Er diesen B e r t h e l o t zu. Dieser (8) hebt in Seiner Entgegnung hervor, dafs die Umwandlung von *Zucker* in *Cellulose* u. a. Hefenbestandtheile genügend Wärme liefere, um die Lebensthätigkeit der Hefenzellen zu erhalten, dafs es also unnöthig sei, die Wärmequelle noch anderswo zu suchen. Hieran schliefsen sich Bemerkungen von T r e c u l (9), dem P a s t e u r antwortet (10) und dann (11) obigem Einwurf B e r t h e l o t's entgegentritt.

J. S c h i e l (12) beobachtete an einer Gährungsflüssigkeit, die Zuckerlösung, Hefe, etwas Fleischsaft und Ammoniumphosphat enthielt, vollständige Unterdrückung von *Bacterien*bildung, als durch dieselbe der Strom von zwei Kohlenzinkelementen geleitet wurde.

F. H o p p e - S e y l e r (13) bespricht die bei Gährungen bisher beobachteten *synthetischen Vorgänge*, die nach Seinen Unter-

(1) Compt. rend. [illegible], 54. — (2) Ebendaselbst [illegible], 58. — (3) Ebendas. [illegible], 103. — (4) Ebendas. [illegible], 106. — (5) Ebendas. [illegible], 107. — (6) Ebendas. [illegible], 107. — (7) Ebendas. [illegible], 133. — (8) Ebendas. [illegible], 197. — (9) Ebendas. [illegible], 249, 254. — (10) Ebendas. [illegible], 254. — (11) Ebendas. [illegible], 255. — (12) Ber. 1879, 508. — (13) Zeitschr. physiol. Chem. [illegible], 351.

suchungen in ganz gleicher Weise sich bei der Einwirkung von Aetzalkalien auf dieselben Kohlenhydrate und verwandten Stoffe abspielen. Experimentell weist Er nach, dafs beim Erhitzen von *Natronkalk* und *Milchsäure* neben freiem Wasserstoff, Ameisensäure, Essigsäure und Propionsäure sowie wenig Buttersäure nebst Spuren fester Säuren gebildet werden. Durch eine zwei Jahre währende *Fäulnifs* von *Glycerin* bei Luftabschlufs entstanden Alkohole, unter denen mit grofser Bestimmtheit *Aethyl-* und *Hexylalkohol* anzunehmen sind, weit reichlicher aber Säuren, unter denen niedere Fettsäuren nur in geringer Menge, dafür hauptsächlich *Capronsäure* anwesend sein dürften. Hoppe-Seyler bringt die bisher bekannten Thatsachen unter folgende Gesichtspunkte : Sowohl durch Fäulnifs als durch Einwirkung von Aetzkali gehen gewisse Kohlenhydrate sowie das Glycerin in *Milchsäure* über, aus der eine Reihe von Fettsäuren weiter gebildet wird, die als normale betrachtet werden müssen. Diese entstehen durch Synthese aus zahlreichen Milchsäureresten, ihre Kohlenstoffatomzahl ist paar. Neben diesen Fettsäuren entsteht stets Wasserstoff und Ameisensäure, letztere zerfällt theilweise in CO_2 und H_2. Bei der Fäulnifs entstehen noch Alkohole mit mehr als 3 Kohlenstoffatomen, die bei der Einwirkung von Aetzalkalien nicht nachweisbar sind, wahrscheinlich weil sie secundär in die betreffenden Säuren umgewandelt werden. Hoppe-Seyler mifst diesen Verhältnissen grofse Bedeutung bei für Erforschung der Entstehung von Fetten im Thier- und Pflanzenkörper aus Kohlenhydraten. Er verwirft die Annahme, dafs Eiweifs die Muttersubstanz der Fette sei, tritt ferner der Theorie entgegen, dafs nur bestimmte Gährungserreger bestimmte Fäulnifsproducte zu liefern im Stande sind und ersieht in dem Umstande, dafs die niedrigste in Fetten vorkommende Säure die Buttersäure ist, die Säuren der Fette zumeist eine paare Anzahl von C haben und meist normal sind, eine wesentliche Stütze Seiner *Theorie der Fettbildung* durch Synthese aus Kohlenhydraten, wie auch in dem bekannten Umstande, dafs reichliche Fütterung mit Kohlenhydraten unter sonst günstigen Verhältnissen die Fettbildung am meisten befördert.

M. Nencki (1) hält gegenüber den Versuchen Gunning's (2) Seine Behauptung aufrecht, daſs lebende *Organismen* bei *Luftabschluſs* Zersetzung organischer Substanzen nicht nur hervorrufen, sondern auch vollenden können. Wenn bei hermetischem Verschluſs der Gefäſse eine begonnene Zersetzung fäulniſsfähiger Flüssigkeiten bald aufhöre, so rühre dieſs von der Anhäufung der flüchtigen Fäulniſsproducte her. Auſserdem hänge der Eintritt der Fäulniſs von der Art der Inficirung — ob mit bei Luftabschluſs lebensfähigen oder mit nur bei Luftzutritt gedeihenden Spaltpilzen — ab. Als anaërobie Formen führt Er die in der Pankreasdrüse lebender Thiere enthaltenen Fäulniſsorganismen an, welche bei Seinen Versuchen unter Umständen, wo Gegenwart von Sauerstoff ausgeschlossen war, jedesmal Fäulniſs hervorriefen. Gunning habe sich nicht solcher anaërobier Pilze bedient und darum bei Luftabschluſs keine Fäulniſs beobachten können. Hingegen sei es richtig, daſs die Fäulniſs in sauerstofffreien, hermetisch geschlossenen Gefäſsen bald aufhöre, weil die sich ansammelnden Ausscheidungsproducte der Pilze für sie Gifte sind. Als eine anaërobie Form der Spaltpilze sind mit Sicherheit die Coccen und Köpfchenbacterien anzusehen, da sie regelmäſsig bei fehlendem oder ungenügend vorhandenem Sauerstoff auftreten. Die anaërobien Coccen können selbst der Siedehitze widerstehen. Als Beispiel für Fäulniſs bei Sauerstoffausschluſs führt Er die Dickdarmfäulniſs an. Diese kann nur darum rasch verlaufen, weil die Fäulniſsproducte rasch resorbirt werden. Gewisse pathologische Verhältnisse, die Er an zwei Fällen ausführlicher auseinandersetzt, könnten als weiterer Beweis dafür dienen, daſs in dem Maſse, als das Entweichen der Fäulniſsproducte behindert ist, der Gang der Fäulniſs auſserordentlich verlangsamt, oder auch zum Stillstand gebracht werden kann.

J. W. Gunning (3) erwiedert auf obige Versuche von Nencki, daſs Nencki nicht bei vollkommenem Sauerstoff-

(1) J. pr. Chem. [2] **19**, 337. — (2) JB. f. 1878, 1021. — (3) J. pr. Chem. [2] **20**, 434.

ausschlufs gearbeitet habe, indem sich weifses Ferroferrocyanür in nach Nencki's Vorschrift präparirten Gefäfsen bläue; dafs das Aufhören der Fäulnifs nur vom Verbrauche des in den geschlossenen Gefäfsen vorhandenen Sauerstoffs herrühre, da nach Seinen eigenen neuen Versuchen inficirte Gelatinelösung in geschlossenen Gefäfsen in Wasserstoffatmosphäre fast gar nicht, in Sauerstoffatmosphäre hingegen stärker faule als in Luftatmosphäre, wofür Er Belege giebt, somit das Fortschreiten der Fäulnifs nur von der Menge des verbrauchbaren Sauerstoffs abhängig erscheine; dafs es endlich unwahrscheinlich sei; dafs die von Ihm in frischem, ungekochtem Zustande angewendeten Versuchsflüssigkeiten nicht schon durch den Luftstaub mit anaërobien Coccen inficirt worden seien.

P. Schützenberger und A. Destrem (1) untersuchten die *Zusammensetzung* von *Bierhefe* zunächst in frischem Zustand, dann nachdem je 50 g derselben einmal mit 1000 g Wasser, das andere Mal mit 100 g Zucker in 1000 g Wasser bei 30° 24 Stunden in Contact waren. In den zwei letzteren Fällen wurde nach genannter Zeit zum Kochen erhitzt, heifs filtrirt und das Filtrat eingedampft, der Rückstand bei 100°, das am Filter befindliche bei 110° getrocknet. Sie fanden, auf 100 Thl. frischer Hefe gerechnet :

	Frische Hefe			Hefe mit Wasser			Hefe mit Zucker und Wasser		
	Unlösliches	Lösliches	Summe	Unlösliches	Lösliches	Summe	Unlösliches	Lösliches	Summe
Asche	0,21	2,02	2,23	0,28	1,94	2,15	0,25	1,84	2,09
C	10,60	8,16	18,76	9,18	2,86	12,04	9,27	7,75	17,02
H	1,48	0,35	1,88	1,41	0,48	1,89	1,34	1,30	2,64
N	2,20	0,61	2,81	1,62	0,88	2,63	1,50	1,20	2,70
O	6,50	0,50	7,00	5,04	2,24	7,15	6,64	7,91	14,50
Summe	20,99	6,64	27,68	17,58	8,40	25,86	19,00	20,00	38,95.

Die Hefe mit Wasser in Berührung verliert durch secundäre Gährung demnach 1,77 Proc., nach der Gährung hat sie 11,3

(1) Compt. rend. 88, 287.

Proc. zugenommen (auf 100 g Zucker berechnet 5,7 Proc.); 100 g Zucker geben also 7,4 Proc. ihres Gewichtes der Hefe ab. Nach der Gährung ist der C-, H- und N-Gehalt des Unlöslichen geringer als in der frischen, nahezu gleich dem der mit Wasser digerirten Hefe; der Sauerstoffgehalt gleich dem der frischen größer aber als in der macerirten Hefe. Dieſs deutet auf ein wechselndes Verhältniſs zwischen Kohlenhydraten und Proteïnstoffen, welch letztere den N-Zahlen nach zu schlieſsen in gleicher Weise abnehmen, während die Hefe bloſs mit Wasser in Berührung auch viel mehr an Kohlenhydrat verliert, als bei der Gährung, wo ein etwaiger Verlust an demselben ersetzt wird. In einer zweiten Mittheilung (1) weisen Sie erstens nach, daſs dem *Hefenproteïn*, wie es durch verdünntes Alkali in Lösung gebracht und dann durch Essigsäure wieder gefällt wird, die Zusammensetzung $C_{12}H_{21}N_3O_8$ zukommt. Das in Alkali Unlösliche ist noch stickstoffhaltig (auf aschenfreie Substanz berechnet C 54,79, H 8,01, N 5,73, O 31,47); mit concentrirterem Aetzkali behandelt löst sich die Hauptmasse auf, indem ein geringer Rückstand bleibt, der nach Abrechnung seines Stickstoffgehaltes (1,8 Proc.) als ein höheres Homologes der Cellulose $m(C_9H_{16}O_5)$ angesehen werden kann. Die Untersuchung der in Wasser unlöslichen Hefenmenge nach Aussetzung frischer Hefe in verschiedenen Verhältnissen ergab :

	Proc. auf 100 Thl. frischer Hefe gerechnet	Zusammensetzung auf 3 N berechnet
Frische Hefe	19,5 bis 21,0	$C_{12}H_{21}N_3O_8 + C_6H_{10}O_5$
Hefe 30 Stunden bei 30° bei Luftzutritt	18,6 bis 19,5	$C_{12}H_{21}N_3O_8 + C_6H_{10}O_5$
Hefe ebenso bei Abwesenheit von Sauerstoff	14,5 bis 15,0	$C_{12}H_{21}N_3O_8 + C_8H_{12}O_6$
Hefe 30 Stunden mit doppeltem Gewicht Zucker bei Ausschluſs von Luft . .	16,5 bis 16,8	$C_{12}H_{21}N_3O_8 + C_{12}H_{20}O_{10}$
Hefe 30 Stunden mit doppeltem Gewicht Zucker bei Luftzutritt	25,1	$C_{12}H_{21}N_3O_8 + C_{10}H_{18}O_4$.

(1) Compt. rend. 88, 383.

Die Tabelle zeigt, daſs bei der bloſsen Respiration der Hefe keinerlei Veränderung, bei Luftabschluſs Gewichtsverminderung eintritt und gleichzeitig Proteïne löslich werden, desgleichen bei der Gährung unter Abhaltung von Luft, wobei aber auch kleine Mengen Kohlenhydrate von der Hefe aufgenommen werden. Gährt Hefe bei Luftzutritt, so tritt erhebliche Gewichtsvermehrung auf, verursacht durch aufgenommene Kohlenhydrate. Weiter theilen Dieselben (1) mit, daſs die sorgfältig gewaschene *Hefe* sich anders als beschrieben verhält. Diese vermag noch bei Luftabschluſs Zucker zu vergähren, verliert aber dabei im Gegensatz zur nichtgewaschenen weit mehr an Gewicht und insbesondere an N, als bei der bloſsen Digestion mit Wasser. Bei der Gährung ist der Gewichtsverlust sehr annähernd gleich dem, der sich ergiebt, wenn der löslich gewordene Stickstoff auf Albuminat berechnet wird. Bei der bloſsen Digestion tritt auch noch etwas Kohlenhydrat aus. Gewaschene Hefe bei Luftzutritt vergährt unter Gewichtszunahme, indem sie etwas mehr Kohlenhydrat aufnimmt als Proteïn verliert. Da nun nicht mehr entwicklungsfähige Hefe noch Gährung einzuleiten im Stande ist, so geht daraus hervor, daſs letztere von der Vermehrung der Hefe unabhängig ist. Gährungen bei Luftabschluſs lieferten etwas Aldehyd, den Sie aber nicht als Oxydationsproduct des Alkohols, sondern als directes Zersetzungsproduct des Zuckers, gebildet neben Glycerin und Bernsteinsäure, ansehen.

O. Nägeli's (2) Untersuchung über die chemische Zusammensetzung der *Hefe* siehe im JB. f. 1878, S. 1158.

A. Béchamp (3) unternahm eine verschiedentlich variirte Reihe von Gährungsversuchen, aus der unzweifelhaft hervorging, daſs bei der *alkoholischen Gährung* von Zucker der *Sauerstoffzutritt* auf die Erzeugung von *Alkohol* begünstigend wirke. Unter sonst gleichen Umständen scheint die Menge der gleichzeitig gebildeten Säuren mehr von der Temperatur und Natur der Hefe abzuhängen als vom Sauerstoff. Bei Sauerstoffzutritt

(1) Compt. rend. **88**, 593. — (2) Monit. scientif. [3] **9**, 41. — (3) Compt. rend. **88**, 430; Chem. Centr. 1879, 282.

nutzt sich die Hefe rascher ab als bei Sauerstoffabschlufs. Bei anderen Versuchen wurde der Sauerstoff elektrolytisch erzeugt und nachgewiesen, dafs fast nur Wasserstoff unabsorbirt blieb, eine namhafte Menge von Sauerstoff also absorbirt wurde. Gegenversuche zeigten, dafs auch Zuckerwasser Sauerstoff absorbirt, indem die Lösung sauere Reaction annimmt und Kupferlösung energisch reducirt. Auch reine Hefe in Wasser suspendirt absorbirt Sauerstoff, indem mit dem Wasserstoff Kohlensäure entweicht. Durch andere Versuche (1) hat Béchamp nachgewiesen, dafs reine Hefe mit Wasser in Berührung Kohlensäure, Alkohol und Essigsäure bilde, und zwar bei Zutritt gasförmigen Sauerstoffs sowohl wie elektrolytischen, oder aber endlich bei Sauerstoffabschlufs.

Nach Béchamp (2) vermag man der *Hefe* durch eine Reihe von Agentien die vorhandenen *löslichen Substanzen* zu entziehen, ohne die Hefenzelle irgendwie zu verändern. Hierzu wird sogenannte normale Hefe, d. i. frische Bierhefe, die gewaschen und nach dem Abtropfen auf Porcellan getrocknet ist, bis sie trocken und zerreiblich erscheint, mit der Hälfte ihres Gewichtes der unten genannten Substanzen gemischt, worauf Verflüssigung eintritt. In die Flüssigkeit gehen bei Anwendung von Natriumacetat 44 Proc. der Trockensubstanz über. Es bewirken 1. augenblickliche Verflüssigung : Rohrzucker, krystallisirtes Natriumacetat, krystallisirtes Natrium-, Magnesium- und Zinksulfat, Ammoniumnitrat, krystallisirtes Magnesiumnitrat, trockenes Kaliumacetat, Kaliumcitrat, krystallisirtes Aluminiumsulfat, trockenes Kalium- und Natriumcarbonat. 2. Langsame Verflüssigung : Chlornatrium, Natriumhyposulfit, Natriumnitrat, Kaliumsulfat, Chlorkalium, Kaliumchlorat, Kaliumdicarbonat, Chlorbaryum, Baryumnitrat, Natriumtartrat, Chlorammonium, Ammoniumbenzoat, krystallisirte Oxalsäure, Kaliumcyanat, arabisches Gummi. 3. Erweichung ohne Verflüssigung : krystallisirter Alaun, Kaliumjodat, krystallisirtes Natriumphosphat, Natriumditartrat, gelbes

(1) Compt. rend. 88, 719; Chem. Centr. 1879, 428. — (2) Compt. rend. 88, 866; Chem. Centr. 1879, 429.

Blutlaugensalz, Pikrinsäure, Mannit. Das Gemenge bleibt fast trocken : krystallisirter Borax, krystallisirte Borsäure, Kaliumpikrat, Gallussäure, salzs. Cinchonin, schwefels. Chinin, Milchzucker, Salicin. Hauptsächlich wurde die mit *Natriumacetat* behandelte Hefe studirt. Es zeigte sich, dafs einmal wie beschrieben behandelte Hefe nach dem Waschen und Abtropfen sich mit neuen Salzmengen nicht mehr vollständig verflüssigt, obwohl sie an Wasser noch erheblich lösliche Substanz abtritt. Zwei- bis dreimal mit Acetat behandelte Hefe vermag noch Rohrzucker energisch in Gährung zu bringen. Normale Hefe, die zu einer vollständigen Zuckergährung gedient hat, wird nicht mehr verflüssigt, doch giebt sie an Wasser noch lösliche Substanz ab.

Cochin (1) hat Hefe in Hefenabkochung cultivirt und dann vermittelst eines Filters aus gebranntem Thon die wässerige Flüssigkeit von der Hefe getrennt. Die Lösung vermochte Zuckerlösung oder Biermaische nicht in Gährung zu setzen. Damit scheint Ihm Berthelot's Ansicht, die Hefe liefere ein *lösliches Gährungsferment*, widerlegt. Berthelot (2) entgegnet hierauf, dafs diese Versuche beweislos sind, da sich unter obigen Verhältnissen das Gährungsferment gar nicht bilden könne. Cochin (3) antwortet.

F. Hoppe-Seyler (4) hat die Behauptung von O. Loew (5), in der Hefe sei *Lecithin* nicht enthalten, in der Weise widerlegt (bezüglich des kritischen Theils der Abhandlung sei auf diese selbst verwiesen), dafs Alkohol-Aetherextracte von frischer Prefshefe nach dem schwach Alkalischmachen mit Soda abgedampft, der Rückstand mit Aether ausgezogen, dieser wieder verdampft und die letzten zwei Operationen wiederholt ausgeführt wurden. Schliefslich wurde mit Aetzbaryt gekocht und das von Aetzbaryt freie Filtrat zum Syrup verdampft, der zuerst mit absolutem Alkohol, sodann mit Wasser (für das Ungelöste) behandelt wurde. In dem

(1) Compt. rend. **89**, 315 und 786. — (2) Ebendas. **89**, 806. — (3) Ebendas. **89**, 992. — (4) Zeitschr. physiol. Chem. **3**, 374. — (5) JB. f. 1878, 1027.

Rückstand der wässerigen Lösung konnte nach dem Veraschen Phosphorsäure, durch Destillation Bildung von *Acroleïn* nachgewiesen werden, was mit der Anwesenheit von *Glycerinphosphorsäure* stimmt. Die alkoholische Lösung enthielt wieder nachweisbar *Cholin*, womit die Anwesenheit von Lecithin in der Hefe augenscheinlich wird.

A. Kossel (1) gewann aus Prefshefe derart *Nucleïn* (2), dafs sie mit Wasser wiederholt gewaschen, dann rasch mit verdünnter Natronlauge behandelt und in verdünnte Salzsäure filtrirt wurde. Der entstandene Niederschlag wurde zuerst mit Salzsäure, dann wiederholt kochend mit Alkohol extrahirt, endlich im Vacuum getrocknet. Die Zusammensetzung desselben wurde zu 40,4 bis 41,2 C, 5,1 bis 5,5 H, 15,3 bis 15,9 N, 6,1 bis 6,2 P und 0,38 S bestimmt, der Phosphorgehalt zeigte jedoch auch niederere, so 3,2 bis 3,9 Procente. Nucleïn mit Wasser längere Zeit gekocht, verleiht demselben saure Reaction, der gesammte Phosphor geht als Phosphorsäure in Lösung und es bildet sich eine in der Zusammensetzung den Eiweifskörpern nahestehende unlösliche Substanz; Kohlensäure und Ammoniak bilden sich hierbei nicht, dafür etwas Hypoxanthin. Bei gleichzeitiger Anwesenheit von Baryumcarbonat geht die Zersetzung des Nucleïns langsamer vor sich, trotzdem bildet sich dabei Gas, wie der Druck beim Oeffnen des Rohrs zeigt.

P. Behrend und A. Morgen (3) haben in Ergänzung anderer Arbeiten über den Nährwerth von Futtermitteln den *Stickstoffgehalt* der süfsen und der gegohrenen *Kartoffelmaische* untersucht. Die von Ihnen erlangten Resultate lassen sich kurz dahin zusammenfassen: 1. In der süfsen Maische ist wenig mehr als die Hälfte des Gesammtstickstoffs als Eiweifsstickstoff enthalten, der gelöste Stickstoff ist fast ausschliefslich in Form amidartiger Verbindungen, nur ein Theil als Peptone enthalten. 2. Durch die Gährung wird zunächst ein Theil des früher ge-

(1) Zeitschr. physiol. Chem. **3**, 284. — (2) Siehe JB. f. 1878, 1027 und 1030. — (3) Landw. Vers.-Stat. **24**, 171.

lösten Stickstoffs unlöslich, indem er wahrscheinlich zur Neubildung von Hefe verwendet wird und vermindert sich gleichzeitig die in Form von amidartigen Verbindungen gelöste Stickstoffmenge, während die in Peptonen vorhandene gleich grofs bleibt, wenn nicht zunimmt. 3) Während in der süfsen Maische der Stickstoff der amidartigen Verbindungen fast genau zur Hälfte in Form von Amidosäuren, zur Hälfte in Form von (durch salpetrige Säure) abspaltbarem Ammoniak vorhanden, verändert sich während der Gährung dieses Verhältnifs in 2 : 1. Es hat demnach durch die Gährung eine theilweise Umwandlung von Säureamiden in Amidosäuren unter Abspaltung von Ammoniak stattgefunden, welches letztere zur Ernährung der Hefe verwendet wurde (1). 4) Die Hefe entnimmt ihren Stickstoffbedarf den Amidokörpern im weiteren Sinn des Wortes. Durch die Gährung der Maische wird der Eiweifsstickstoff, also der Nährwerth derselben, erheblich vermehrt.

Millot und Maquenne (2) schreiben den durch das Diffusionsverfahren in *Rübenzucker*fabriken entstehenden *Zuckerverlust*, der auf eine alkoholische Gährung zurückgeführt wurde, anderen Ursachen zu. Sie beobachteten nach unvollständigem Ablassen eines Diffuseurs in demselben ein explosives Gasgemenge, der Inhalt war stark sauer und lieferte mit Schwefelsäure versetzt und destillirt Essigsäure, Buttersäure und etwas Buttersäureäthyläther. Sie halten es demnach für wahrscheinlich, dafs im Diffusionsapparat anfangs Essiggährung, die bis zum Verbrauch des atmosphärischen Sauerstoffs anhält, sodann Buttersäuregährung auftritt, indem Kohlensäure und Wasserstoff in Freiheit gesetzt werden. Die alkoholische Gährung dürfte nur untergeordnet sein. Der entstandene Wasserstoff könnte

(1) Säureamide nennen Sie Körper, die entweder Asparagin oder demselben analog constituirt sind, Amidosäuren, Asparaginsäure. Aus ersterer wird durch salpetrige Säure, nach der von Märker verbesserten Sachse-Kormann'schen Methode, nur die Hälfte, aus der zweiten der ganze Stickstoff in Form von Stickstoff ausgeschieden. — (2) Bull. soc chim. [2] **32**, 611.

übrigens auch der Einwirkung der Essigsäure auf das Eisenblech des Diffuseurs entstammen.

A. Fitz (1) verfolgt Seine Versuche über *Spaltpilzgährungen* (2). *Glycerins. Calcium* mit Kuhexcrementenaussaat zeigt zwei Mikrococcen, einen länglichen, der öfters rosenkranzförmig aneinandergereiht ist und einen runden; ersterer überwiegt am Anfang, letzterer am Ende der Gährung. Gährungsproducte : etwas Aethylalkohol, viel Essigsäure mit wenig Ameisensäure und Spuren einer höheren flüchtigen Säure, aufserdem Spuren einer nicht flüchtigen flüssigen Säure. Nicht gekochtes Heuwaschwasser zeigte, jedoch nur anfänglich, auch einen birnförmigen Mikrococcus, der durch Jod gebläut wird, mit den Producten : etwas Alkohol, viel Essigsäure, Spur einer höheren Fettsäure, Spur Bernsteinsäure. *Erythrit* mit Heuwaschwasser zeigte feine Stäbchen, gröfsere runde bis elliptische Zellen, einen kleinen runden und einen birnförmigen Mikrococcus. Producte : Spur Alkohol, Buttersäure, Essigsäure, Spur Ameisensäure und Bernsteinsäure. Andere Versuche lieferten viel Bernsteinsäure, so dafs es zwei *Erythrit*gährungen geben dürfte, von denen die eine hauptsächlich flüchtige Säuren liefert, die andere Bernsteinsäure. *Weins. Calcium* mit Kuhexcrementen zeigte dieselben Formen wie glycerins. Kalk, später einen Bacillus mittlerer Gröfse. Der Pasteur'sche Spaltpilz konnte nicht beobachtet werden. Producte : sehr wenig Alkohol, etwas Buttersäure, sehr viel Essigsäure, Spur Bernsteinsäure. Fitz weist nach, dafs die sogenannte *Butteressigsäure* von Nicklès (3) nicht existirt und bespricht die Geschichte der diesen Gegenstand berührenden Verwirrung. *Propionsäuregährung des milchs. Calciums.* Die Spaltpilze derselben sind noch nicht endgültig festgestellt, es ist aber sicher, dafs Strecker's (4) Angabe über diesen Procefs vollständig richtig sind. 50 g Salz lieferten neben einer Spur Alkohol 20,3 g Kalksalz, das fast nur Propionsäure neben etwas Essigsäure ent-

(1) Ber. 1879, 474. — (2) JB. f. 1878, 1017; f. 1877, 1019; f. 1876, 843 und 950. — (3) JB. f. 1858, 294. — (4) JB. f. 1854, 439.

hielt. *Gelatine* liefert bei der Spaltpilzgährung gar keinen Alkohol, von *Eiweifs* zweifelhafte Spuren. *Aepfels. Calcium* vergohr mit dem Bacillus in Form kleiner dünner Stäbchen genau so, wie es die Gleichung JB. f. 1878, S. 1020, Z. 4 u. 5 v. u. erfordert, *Glycerin* mit demselben lieferte Aethylalkohol, Essigsäure, Ameisensäure und etwas Bernsteinsäure. Der *Gährungswasserstoff* besitzt nach Fitz annähernd dieselbe chemische Energie wie der des Natriumamalgams. Er verwandelt Invertzucker in Mannit, Indigblau in Indigweifs, reducirt Nitrate, nicht aber Sulfate, sowie Milchsäure zu Propionsäure. Die *Sulfatreduction*, die häufig ohne die Spur einer Gährung eintritt, dürfte wahrscheinlich durch einen Spaltpilz herbeigeführt werden.

Th. Weyl (1) führte die auf S. 872 (Bieger) berührten Versuche mit *Tyrosin* unter Anwendung von Cloakenschlamm als Gährungserreger fort und fand, dafs dieser aus Tyrosin sowohl bei Luftzutritt als bei Luftabschlufs ein Phenol abspalte. Die Phenolbildung ist bei Luftabschlufs weit reichlicher als bei Luftzutritt, in beiden Fällen verschwindet mit fortlaufender Fäulnifs ein Theil des gebildeten Phenols, bei Luftzutritt ist, wie specielle Versuche mit Tyrosin und frisch mit Wasserstoff beladenem Palladiumblech (2) es sehr wahrscheinlich machen, diefs auf Oxydationsprocesse zurückzuführen. Das entstandene Phenol besteht zum weitaus gröfsten Theile aus *p-Kresol*, wie Ueberführung desselben in Paraoxybenzoësäure (Kalischmelze) und in Parakresolmono- und -disulfosäure zeigte.

M. Nencki (3) stellt für das *Skatol* (4) die Formel C_9H_9N, für dessen *Pikrinsäureverbindung* die Formel $C_9H_9N . C_6H_2(NO_2)_3 OH$ fest. Letztere Substanz krystallisirt in schönen rothen Nadeln. Schmelzpunkt des Skatols 95°. Das Skatol wurde durch Fäulnifs von Pankreas mit Muskelfleisch bei niedriger Temperatur (3,5° bis 27,5°) erhalten. Bei dieser Fäulnifs entstand weder Indol, noch Tyrosin, noch Leucin; Nencki sieht indefs mit Vorbehalt das Skatol als ein *Methylindol* an.

(1) Zeitschr. physiol. Chem. 3, 312. — (2) Siehe JB. f. 1878, 1023. — (3) J. pr. Chem. 20, 466. — (4) JB. f. 1877, 1022; f. 1878, 934 u. 1003.

M. Nencki und P. Giacosa (1) haben an Leber, Milz und anderen Organen, welche unter fortwährender Phenolverstäubung eben erst getödteten gesunden Thieren entnommen und sofort unter Quecksilber, das mit einer Schicht Phenol bedeckt zuvor genügend erhitzt und dann abgekühlt war, gebracht wurden, nach einigen Tagen Fäulnifserscheinungen beobachtet und das Vorhandensein verschiedener Fäulnifsorganismen constatirt. Sie glauben damit die Frage bezüglich des Vorkommens von *Spaltpilzen* in *gesunden Organen* lebender Thiere im bejahenden Sinne erledigt zu haben.

P. Giacosa (2) hat einen Gährungsversuch von *oxybaldrians. Calcium* vermittelst faulendem Fibrin und Wasser angestellt, der jedoch selbst nach einigen Monaten nur wenig vorgeschritten war. Nebst Calciumcarbonat wurde eine Säure nachgewiesen, die vielleicht unreine Buttersäure war. Diefs vorausgesetzt, könnte der Zerfall durch die Gleichung:



$$(C_5H_9O_3)_2Ca + 2\,H_2O = 2\,CO_2 + 4\,H_2 + (C_4H_7O_2)_2Ca$$

ausgedrückt werden.

C. T. Kingzett (3) beobachtete an *faulenden* Flüssigkeiten, dafs dieselben mit fortschreitender Zersetzung immer weniger *Kaliumpermanganat* zu zersetzen im Stande sind, als in früheren Stadien, sowie in frischem Zustande.

Ch. Richet (4) kommt in Fortsetzung Seiner Untersuchung (5) über *saure Milchgährung* zu dem Resultat, dafs die Milch ein durch Hitze coagulirbares Albuminoïd enthält, das auf Zusatz von Bleiessig ausfällt und die saure Gährung wesentlich befördert. Noch günstiger wirkt Pankreassaft und Magensaft, gleichfalls fördernd Pepton; Leucin und Glycocoll sind ohne Einflufs.

E. Reichardt (6) macht einige ungewöhnliche Fälle namhaft, in denen gewisse *Gährungserscheinungen* sich schliefslich

(1) J. pr. Chem. [2] **20**, 34. — (2) Zeitschr. physiol. Chem. **3**, 52. — (3) Chem. News **40**, 260. — (4) Compt. rend. **88**, 750. — (5) JB. f. 1878, 1031. — (6) Arch. Pharm. [3] **14**, 155.

dadurch erklärten, dafs die Wände der betreffenden Locale vollständig inficirt waren und durch die Luft Pilze abstiefsen. So trat einmal beim Aufbewahren von Milch alkoholische Gährung ein, Reinigung der Luft mit flackerndem Feuer half hier ab. Das zweitemal konnte in einem bestimmten Local Zucker nicht zur Krystallisation gebracht werden, ja schon in der Krystallisation begriffener, der in anderen Räumen leicht Krystalle lieferte, löste sich wieder. Die Ursache war hier der Pilz Praciola crispa; im dritten Fall konnte trotz aller Mühe die Lagerbiergährung nicht geregelt werden. Hier waren die Wände des stets reingehaltenen Gährlocales mit einer geringen gallertartigen structurlosen Masse bedeckt, die zahlreiche Verästelung von Pilzfäden und grofse rundliche Zellen enthielt, wie sie auch in einem feinen Schaum gefunden wurde, der sich auf dem gährenden Biere dann zeigte, wenn die Gährung stille zu stehen begann.

E. Schaer (1) bespricht die Bildungen von *Nitriten* (2) aus Ammoniak unter schon beobachteten Verhältnissen und zeigt, dafs durch Citronenöl oder Terpentinöl ozonisirte Luft wohl Ammoniak, nicht aber den atmosphärischen Stickstoff zu Nitriten oxydiren könne.

Nach P. Miquel (3) werden minerals. Lösungen von reinem *Asparagin* durch die in der Luft befindlichen Keime nicht in Gährung versetzt, wohl aber durch eine in gewöhnlichem Wasser vorkommende Bacterienart, die Er gemeine Bacterie nennt (bactérie commune). Sie besteht aus einem bis zwei Theilen, selten mehr Verästelungen, die bis 0,0015 mm lang, 0,0008 mm dick sind. Sie wird schon bei 48 bis 49° zerstört. Asparagin wird durch dieselbe derart umgewandelt, dafs sehr annähernd die Hälfte seines Kohlenstoffs in Kohlensäure, der Stickstoff gänzlich in Ammoniak übergeführt wird. Die Versuchsflüssigkeiten enthalten nach beendetem Procefs Ammoniumcarbonat und -succinat nebst etwas einer schleimigen Substanz. Das Ferment sinkt dann als durch fremde Gährungserreger sehr

(1) Arch. ph. nat. [3] 2, 677. — (2) JB. f. 1878. 1022. — (3) Bull. soc. chim. [2] 31, 101.

leicht in Fermentation übergehender Mucus zu Boden. Aehnlich wie die Mycoderma aceti bedarf die gemeine Bacterie Sauerstoff zum Fortkommen. Im Kohlensäurestrom ist sie ohne Einwirkung.

P. Miquel (1) beschreibt ein *Ferment,* wahrscheinlich eine Bacterienart, die sich in Abfallwassern und Trinkwassern vorfindet, ja selbst im Regenwasser vorkommen kann und aus coagulirten Albuminaten, vulcanisirtem Kautschuk, ja selbst reinem Schwefel *Schwefelwasserstoff* entwickelt. Schwefelwasserstoff in gewisser Menge angesammelt verhindert ihre weitere Thätigkeit, nicht Schwefelammonium und andere lösliche Sulfide.

Derselbe (2) hat ein zweites *Ferment* gefunden, das zu der Klasse der Anaërobien gehörig, *Harnstoff,* sei es im Harn oder in reinen etwas Nährstoff enthaltenden Lösungen, in Ammoniak und Kohlensäure überführt. Es ist eine Bacillusart, noch bei 80 bis 90° beständig, bildet dünne Fäden, die entweder vereinzelt oder zu zweien bis vieren vereinigt, bis 0,006 mm lang und 0,0008 mm dick sind. Es wandelt sich in elliptische Sporen um, die feucht noch bei Temperaturen von 95 bis 96° unzersetzt bleiben. Dasselbe wurde im Canalwasser aufgefunden.

Pasteur (3) kündigt die Beschreibung zweier *Bacterienarten* an, die Temperaturen bis — 40° ertragen und von denen die eine die Ursache der Hühnercholera ist, die zweite die des Wundbrandes (4).

Ph. van Tieghem (5) fand, daſs der Bacillus *Amylobacter Cellulose* fermentös verändert, und zwar je nach Beschaffenheit jener verschieden, nicht aber Fett sowie Stärkekörner. Lösliche Stärke, Dextrin, Glucose und Rohrzucker werden dadurch vergohren und zwar leichter als Cellulose, so daſs zunächst erstere angegriffen werden und anfänglich wenigstens die Cellulose intact bleibt. Infolge einer Veröffentlichung von Prazmovski (6) bestätigt

(1) Bull. soc. chim. [2] **32**, 127. — (2) Bull. soc. chim. [2] **31**, 391 und **32**, 126. — (3) Compt. rend. **89**, 1015. — (4) Bactéridie charbonneuse. — (5) Compt. rend. **88**, 205. — (6) Botanische Zeitung 1879, Juniheft.

Ph. van Tieghem (1), dafs die bei der Gährung durch den *Amylobacter* d. i. das Buttersäureferment gebildete Säure *Buttersäure* ist und dafs diese neben Kohlensäure und Wasserstoff bei allen Gährungen auftritt, welcher Art die gährende Substanz auch sei, so auch bei Dextrin, Arabin, Lichenin, Lactose, Mannit, Glycerin, milchs., äpfels. und citronens. Kalk. Im Gegensatz von Prazmovski behauptet Er, dafs bei all diesen Gährungen der Pilz in einer ganz bestimmten Periode der Sporenbildung Stärkekörner bilde, die dann bei weiterer Entwicklung wieder verschwinden. Weiterhin (2) zieht Er aus der Betrachtung von Petrefacten den Schlufs, dafs der Amylobacter bei der Petrificirung der Pflanzen eine hervorragende Rolle spiele.

Ch. Chamberland (3) beschreibt einen *Bacillus*, der gleichzeitig zu den Aërobien und Anaërobien gehört und der Sporen liefert, die gleichfalls durch blofses Erhitzen auf 100° nicht getödtet werden.

M. Nencki und F. Schaffer (4) untersuchen die chemische *Zusammensetzung* der *Fäulnifsbacterien.* Durch Zusatz von 2 Proc. Schwefelsäure, Salzsäure oder Essigsäure ballen sich die Bacterien in Folge eingetretener Schrumpfung flockig zusammen und lassen sich nun filtriren und fast ganz auswaschen. Es wurde gefunden für : reine Zooglaeamasse (Mycoderma Pasteur's) Wasser 84,31, Fett der trockenen Substanz 7,89, Asche der entfetteten Substanz 4,56, N der wasser- und aschefrei berechneten Substanz 14,34 und 14,60 Proc., für Zooglaeamasse mit entwickelten Bacterien : Wasser 84,26, Fett der trockenen Substanz 6,41, Asche der entfetteten Substanz 3,52, entfettete aschefreie Substanz : C 53,07, H 7,79, N 13,82 Proc.; für reife Bacterien : Wasser 83,42, Fett der trockenen Substanz 6,04, Asche der entfetteten Substanz 5,03, C 53,82, H 7,76, N 14,02 und 13,82 Proc., letztere für entfettete aschefreie Substanz berechnet. Das analysirte Material stammte aus faulender Gela-

(1) Compt. rend. **89**, 5. — (2) Compt. rend. **89**, 1102. — (3) Compt. rend. **88**, 659. — (4) J. pr. Chem. [2] **20**, 443.

tinelösung. Die mit Alkohol und Aether extrahirten Bacterien lösen sich bis auf 4,7 Proc. — Zellenmembran — im 50fachen Gewichte 5procentiger Kalilauge. Aus dieser Lösung wird durch schwaches Ansäuern mit Salzsäure und Sättigen mit Steinsalz das *Mykoproteïn*, der Hauptbestandtheil der Bacterien, in weifsen, in Wasser, Säuren und Alkalien löslichen Flocken, die bei 110° getrocknet sich nicht mehr vollständig lösen, abgeschieden. In den Lösungen des Mykoproteïns, die schwach sauer reagiren erzeugen Ferrocyankalium, Gerbsäure, Pikrinsäure und Quecksilberchlorid starke Niederschläge. Salpetersäure giebt kein Xanthoproteïn, Alkohol keine Fällung, Millon'sches Reagens rothe Färbung, Kupfersulfat und Natron geben violette Färbung. Die Lösung in 0,5procentiger Kalilauge dreht polarisirtes Licht nach links $\alpha = -79^0$. Aus entfetteten Bacterien erhält man 40 bis 50 Proc. reines Mykoproteïn, dessen mittlere Zusammensetzung: C 52,32, H 7,55, N 14,75 Proc. der empirischen Formel $C_{25}H_{42}N_6O_9$ entspricht. Das Mykoproteïn wurde dargestellt aus Bacterien, die in Gelatinelösung und in Lösung von schleims. Ammonium gezüchtet waren und aus Bierhefe. Bacterien der ersten Bereitung müfsten nach ihrem Stickstoffgehalte berechnet 90 Proc. Mykoproteïn enthalten. Bierhefe enthält reichlich Mykoproteïn und infolge dessen mehr Stickstoff als sogenanntes Hefeneiweifs, dessen Stickstoffgehalt bisher zu 16 Proc. angenommen wurde. Die Zusammensetzung des nicht mit Alkohol sondern nur mit Aether extrahirten Myko- proteïns stimmt mit der von Schlofsberger's (1) Hefeneiweifs überein: C 55,24 und 55,37, H 7,64 und 7,88, N 13,65 und 13,60 Proc., was auf die Gegenwart eines kohlenstoffreicheren Körpers im rohen Mykoproteïn schliefsen läfst. Die erwähnten in 5procentiger Kalilauge unlöslichen Zellenmembranen sind nicht blofs celluloseähnliche Substanz, wenn sie auch nach dem Kochen mit 10procentiger Schwefelsäure alkalische Kupferlösung reduciren, denn die Substanz ist stickstoffhaltig.

(1) Ann. Chem. Pharm. 51, 205.

Dubrunfaut (1) reclamirt in ausführlicher Auseinandersetzung Payen gegenüber die Priorität bezüglich der Entdeckung des fermentiven Malzkörpers, von Ihm *Maltin*, von Payen *Diastase* genannt.

Ad. Wurtz und E. Bouchut (2) fanden im Safte der *Carica papaya*, den Sie derart vollkommen unverändert erhielten, dafs ihm vor dem überseeischen Transport Zucker oder Glycerin und einige Tropfen Menthenessenz zugesetzt wurde, ein lösliches Ferment, das *Papaïn*. Es kann leicht erhalten werden, wenn die durch Filtration und Waschen erhaltene wässerige Flüssigkeit des Saftes nach freiwilliger Concentration mit Alkohol gefällt und diefs nach dem Wiederauflösen in Wasser nochmals vorgenommen wird. Das Ferment enthält 10,6 Proc. N und vermag an das 100 fache seines Gewichts feuchtes Fibrin zu peptonisiren. Dieselbe Wirkung kommt auch dem bei obigem Verfahren am Filter verbliebenen Safttheile zu, da dieser nur sehr schwierig durch Wasser reingewaschen wird. Die Vermuthung, dafs dafs Ferment sich erst bei der Einwirkung von Wasser bilde, konnte aus diesem Grunde nicht bewiesen werden.

Nach Defresne (3) differiren *Ptyalin* und *Diastase* wesentlich darin, dafs ersteres durch Magensaft weit mehr in seiner Function auf Stärke gehindert wird als letztere (4).

V. Bovet (5) stellt fest, dafs *Pyrogallussäure* antiseptisch wirke: 1 Proc. Pyrogallussäure verhindert den Eintritt der Fäulnifs von Pankreas fast vollständig, 2 Proc. bringen vor 8 Tagen schon eingeleitete Fäulnifs zum vollständigen Stillstande, 100 g einer in voller Fäulnifs befindlichen Flüssigkeit, mit 30 g 10 Proc. Pyrogallussäure versetzt, zeigte nach 5 Stunden keine lebenden Bacterien mehr, 3 Proc. Pyrogallussäure tödtete den Bacillus subtilis sofort. Eintritt der alkoholischen Gährung wird sicher durch 2 Proc. Pyrogallussäure verhindert, durch

(1) Monit. scientif. [3] **9**, 1194; vgl. JB. f. 1868, 799. — (2) Compt. rend. **89**, 425. — (3) Compt. rend. **89**, 1070. — (4) Unvermischter Magensaft (suc gastrique pur) hebt bei beiden die Wirkung auf, vermischter (suc gastrique mixte) nur die der Diastase. — (5) J. pr. Chem. [2] **19**, 445.

1 Proc. immer verzögert, mitunter ganz hintangehalten. Ebenso wird Schimmelbildung verhindert. *Gallussäure* besitzt diese antiseptischen Eigenschaften nur in sehr geringem Grade. Er empfiehlt Pyrogallussäure zur Unterdrückung des Geruches pathologischer Absonderungen.

Nadina Sieber (1) findet, dafs von *Salz-*, *Schwefel-*, *Phosphor-*, *Bor-* und *Essigsäure* schon weniger als 0,5 Proc. die *Fäulnifs* vollkommen zu verhindern im Stande sind. *Phenol*, *Buttersäure*, noch mehr *Milchsäure* und *Borsäure* stehen den genannten Säuren in ihren antiseptischen Wirkungen nach. Bei Anwendung von Pankreas stellte sich ausnahmslos die Fäulnifs früher ein als bei Anwendung von Fett. *Schimmel*vegetationen stellten sich selbst bei einem Gehalte von 0,5 Proc. Schwefelsäure, 1 Proc. Phosphorsäure, 2 ja 4 Proc. Milchsäure noch ein. In den Resultaten dieser Versuche wird die Erklärung des Umstandes gesehen, dafs im gesunden Magen — zweifellos in Folge Gehalt des Magensaftes an HCl : 0,25 bis 0,5 Proc. — nie Fäulnifserscheinungen beobachtet wurden.

Ch. Symes (2) schlägt vor, *Thymol* zu antiseptischen Zwecken in Form einer Flüssigkeit zu verwenden, wie sie entsteht, wenn Chloralhydrat, Campher und Thymol und diese in ziemlich willkürlichen Verhältnissen zusammengerieben werden. Diese Flüssigkeit löst sich unter andern auch in Vaselin (3) vollständig auf. Weit leichter als von Wasser wird Thymol von Milch gelöst, die etwa ein Zehntel ihres Gewichts aufnimmt.

(1) J. pr. Chem. [2] **19**, 433. — (2) Pharm. J. Trans. [3] **9**, 598. — (3) JB. f. 1876, 1171.





Analytische Chemie.

Allgemeines.

Die von G. F. Becker (1) angeführte Abhandlung, betreffend die *Reduction* der *Wägungen auf den luftleeren Raum*, ist auch in ein anderes Journal (2) übergegangen.

A. Classen (3) berichtet in einer längeren Abhandlung über eine neue *quantitative analytische Methode* (4) von vielfacher Anwendbarkeit; dieselbe kann dienen zur Trennung des Magnesiums von den Alkalien, zur Trennung des Eisenoxyds und der Thonerde von Mangan, Zink, Kobalt und Nickel; ferner giebt Er eine Methode zur Bestimmung und Trennung des Kupfers, sowie eine Trennung der Phosphorsäure (Arsensäure) von Oxyden. Die vortheilhafte Anwendbarkeit der Methoden erläutert Er durch Beispiele. Specielle Daten sind aus der Abhandlung selbst zu ersehen.

R. Popper (5) bringt in einer längeren Abhandlung den Schlufs Seiner (6) bereits früher begonnenen Untersuchung über die *quantitative Bestimmung* von Niederschlägen ohne Filtriren,

(1) JB. f. 1878, 1039. — (2) Ann. Chem. **195**, 222. — (3) Zeitschr. anal. Chem. 1879, 372; Chem. News **40**, 196. — (4) Abscheidung als Oxalate; JB. f. 1877, 1066 und diesen JB. S. 1053. — (5) Zeitschr. anal. Chem. 1879, 14. — (6) JB. f. 1877, 1083.

Auswaschen und Trocknen derselben, worin Er zeigt, daſs die Methode genaue Resultate liefert. Er ermittelt das specifische Gewicht der am häufigsten vorkommenden Niederschläge und giebt eine Methode an, wodurch sich dasselbe schnell und sicher bestimmen läſst, wie er dieſs für *Eisenoxydhydrat, Baryumsulfat, Quecksilbersulfid, Nickeloxydulhydrat, Bleisulfat* zeigt. Nachdem Er dann noch eine quantitative Analyse eines aus drei Salzen zusammengesetzten Gemisches beschrieben hat, giebt Er zum Schlusse einige zum Theil schon früher angegebene Genauigkeitsregeln.

E. Bořicky (1) giebt die Elemente einer neuen *chemisch-mikroskopischen Analyse* der *Mineralien* und *Gesteine;* die Methode gründet sich auf das Verhalten der Mineralien zur *Kieselfluorwasserstoffsäure.* Auf ein Objectglas bringt man einen Tropfen Canadabalsam und erwärmt; in die Mitte legt man ein stecknadelknopfgroſses Stück des Minerals und bedeckt mit ein paar Tropfen Kieselfluorwasserstoffsäure. Nach einiger Zeit wird die Probe durch das Mikroskop betrachtet; die verschiedenen Kieselfluoride können an der ihnen eigenthümlichen Form erkannt werden.

C. H. Wolff (2) veröffentlicht einige *quantitative Bestimmungen* mittelst des schon früher (3) von ihm benutzten *Spectralapparats;* minimale *Kobaltmengen* bestimmt Er als Kobaltrhodanür in alkoholischer Lösung, *Kupfer* als Kupferoxydammoniak, *Eisen* als Kupferoxydammoniak mittelst Reduction äquivalenter Mengen von Kupfersalzen. Zum Schluſs giebt Er eine Zusammenstellung der Resultate in Bezug auf den Eisengehalt verschiedener Handelssorten.

B. Hasselberg (4) machte Studien auf dem Gebiete der *Absorptionsspectralanalyse.* Er bestimmte die Wellenlängen der Absorptionslinien der *Untersalpetersäure* und des *Brom*dampfes

(1) Zeitschr. anal. Chem. 1879, 95 (Corresp.). — (2) Zeitschr. anal. Chem. 1879, 38. — (3) Vgl. die JB. f. 1878, 1074 angeführte Abhandlung. — (4) Zeitschr. anal. Chem. 1879, 571 (Corresp.); vgl. JB. f. 1878, 169.

und verglich dieselben mit nahe liegenden Frauenhofer'schen Linien.

H. W. Vogel (1) macht einige *spectroskopische Notizen.* Für die Untersuchung empfiehlt Er als Ersatz der Gasflamme die *Wasserstoffflamme;* im Uebrigen verfährt man wie üblich. Er giebt ferner eine *Methode* an zur *Erkennung* des *Kobalts* neben *Eisen* und *Nickel,* welche darauf beruht, dafs *Kobaltrhodanür* begierig von einer Mischung aus Amylalkohol und Aether aufgenommen wird; die entstehende blaue Flüssigkeit giebt einen ausgezeichneten Absorptionsstreifen zwischen C und D. *Nickelrhodanür*lösung giebt keine Streifen.

E. Donath (2) benutzt zur Erkennung freier *Mineral-* und *organischer Säuren* die Thatsache, dafs aus Jodkalium nicht durch Kaliumdichromat, wohl aber durch freie Chromsäure Jod abgeschieden wird, welches man mittelst Schwefelkohlenstoff erkennt. Auch organische Säuren zersetzen das Kaliumdichromat.

K. Kraut (3) macht einige Angaben über das *Filtrirpapier* und das *Filtriren;* Er bespricht die Beschaffenheit des Papiers und zeigt, dafs von der des Trichters ebenfalls die Schnelligkeit des Filtrirens abhängig ist.

J. H. Poynting (4) giebt eine Methode an, auf welche Weise sehr kleine *Gewichtsdifferenzen* aus der Schwingungsdauer und dem Ablenkungswinkel bei einer Wage bestimmt werden können.

In dem sogenannten *Orange 3* (5) fand G. Williams (6) einen neuen besseren Ersatz für *Lackmus* bei der Anwendung in der Titrirmethode. Neben einer gröfseren Empfindlichkeit bietet es den Vortheil, dafs es durch Kohlensäure nicht verändert wird, so dafs ein Erwärmen der Flüssigkeit überflüssig ist. Dieselbe nimmt bei Gegenwart freier Säure eine rosenrothe Farbe an.

(1) Ber. 1879, 2313. — (2) Dingl. pol. J. **233**, 80. — (3) Zeitschr. anal. Chem. 1879, 543. — (4) Chem. News **39**, 45. — (5) Vgl. JB. f. 1878, 483. — (6) Chem. News **39**, 98.

J. Bottomley (1) theilt mit, dafs Er Versuche mit in *farblosen Flüssigkeiten* suspendirten *gefärbten* Körpern angestellt und gefunden habe, dafs die Menge des färbenden Körpers im umgekehrten Verhältnifs zu der Länge der Flüssigkeitssäule steht, um denselben Farbenton bei verschiedenen Flüssigkeitssäulen hervorzubringen.

A. Carnot (2) wendet den *Schwefelwasserstoff* in der Analyse an, um auf trockenem Wege viele Körper zu trennen. Diese werden in einem sogenannten Rose'schen Tiegel mit durchlöchertem Deckel im Schwefelwasserstoffstrom erhitzt, wodurch selbst eine Schweflung der Carbonate, Sulfate und Arseniate gelingt. *Mangan-*, *Nickel-*, *Zink-*, *Silber-*, *Blei*verbindungen geben Schwefelverbindungen von bestimmter Zusammensetzung; auch *Schwefelwismuth* und *Schwefelantimon* können bei schwachem Erhitzen erhalten werden.

R. Otto (3) macht einige Mittheilungen über die *Darstellung* des *Schwefelwasserstoffs* für *gerichtlich-chemische Untersuchungen.* Rohes Schwefeleisen enthält meist geringe Mengen Arsen, welches als Arsenwasserstoff neben Schwefelwasserstoff entweicht, wogegen Myers (4) glaubt, nur aus arsenhaltigen Säuren bilde sich Arsenwasserstoff. Otto empfiehlt, das Gas aus Schwefelcalcium und reiner Salzsäure zu entwickeln.

J. W. Thomas (5) bespricht die Analyse *brennbarer Gase* und die dabei benutzten *Apparate.* Seine Versuche erstrecken sich besonders darauf, zu erfahren, wie stark die betreffenden Gase verdünnt sein müssen oder mit wie viel Volumen anderer Gase, Wasserstoff, Sauerstoff, Luft, dieselben gemischt sein müssen, damit eine nicht zu starke Explosion und vollständige Verbrennung stattfinde. Die dabei benutzten Frankland'schen Apparate (6) waren dabei mehr oder weniger modificirt.

(1) Chem. News **39**, 276. — (2) Compt. rend. **89**, 167; Bull. soc. chim. [2] **32**, 161; im Ausz. Dingl. pol. J. **234**, 498. — (3) Ber. 1879, 215. — (4) JB. f. 1871, 209. — (5) Chem. Soc. J. **35**, 213; Ber. 1879, 498 (Corresp.). — (6) JB. f. 1864, 904.

Erkennung und Bestimmung anorganischer Substanzen.

W. Hempel (1) bestimmt den *Wasserstoff gasanalytisch* durch *Absorption* mittelst *Palladiums,* welches mit einer dünnen Oxydulhaut überzogen ist. Aller Wasserstoff wird absorbirt und kann später durch Ueberleiten von Luft verbrannt werden. Es dürfen aber gewisse andere Gase, wie Kohlensäure, schwere Kohlenwasserstoffe, Kohlenoxyd u. s. w. nicht zugegen sein, weshalb diese vorher entfernt werden müssen, was nur schwierig zu erreichen ist, besonders in Rücksicht auf die letzten Spuren. Bei Anwendung einer gröſseren Menge Palladium (4 bis 5 g) und Erwärmen auf 90° bis 100° hindern indeſs diese nicht mehr. Betreffs der Ausführung der Operation muſs auf den Artikel selbst verwiesen werden.

Derselbe (2) hat Versuche angestellt über die *fractionirte Verbrennung von Wasserstoff* und *Sumpfgas* unter Anwendung von *Palladium.* Wasserstoff mit Sauerstoff über Palladium geleitet, verbrennt vollständig schon bei Zimmertemperatur, Sumpfgas dagegen erst bei 200°. Gemische von Wasserstoff, Sumpfgas und Sauerstoff in richtigem Verhältniſs explodiren häufig; Luft statt Sauerstoff genommen, läſst ein Verbrennen des Wasserstoffs erfolgen, ohne daſs Sumpfgas angegriffen wird, wenn die Temperatur unter 100° bleibt. Es kann also der Wasserstoff in einem Gemisch von Sumpfgas, Stickstoff und Sauerstoff mit demselben bestimmt werden.

Pusch (3) bespricht die Böhr'sche (4) colorimetrische Methode der chemischen *Trinkwasser*-Untersuchung für ärztliche Zwecke. Böhr verwendet Controleflüssigkeiten, welche die noch zulässigen Grenzwerthe der in Betracht zu ziehenden Bestandtheile enthalten. Mit diesen vergleicht Er das zu prüfende Wasser unter Anwendung der gleichen Reagensmengen auf ein und dasselbe Volum des zu prüfenden Wassers und der Controleflüs-

(1) Ber. 1879, 636. — (2) Ber. 1879, 1006; siehe auch diesen JB. S. 189. — (3) Arch. Pharm. 1879 [3] 14, 227. — (4) Vierteljahresschr. f. gerichtliche Med. und öffentl. Sanitätswesen von 1876, Heft 4.

sigkeit. Pusch empfiehlt die Methode für den genannten Zweck. Er ändert die Vorschriften für einige der Vergleichs- und Probeflüssigkeiten etwas ab.

Ueber *Wasseranalysen* findet, angeregt durch ein Schreiben Tidy's, eine Discussion (1) statt.

E. Bohlig (2) bestätigt durch weitere Versuche (3), dafs das frühere Princip der Zusammenstellung der *Wasseranalysen* ein unrichtiges sei, da durch Kochen des Wassers Zersetzungen hervorgerufen würden, die die ursprüngliche Constitution der Bestandtheile änderten. Man sei nicht dazu berechtigt, in den Wassern Magnesiumsulfat, -chlorid oder -nitrat neben kohlensaurem Kalk anzunehmen. Statt durch Kochen die Kohlensäure zu entfernen, wendet er Magnesiahydrat an, welches die Kohlensäure bei gewöhnlicher Temperatur bindet und eine Zersetzung der Kalksalze bewirkt.

A. Müller (4) zeigt, dafs bei der Bestimmung des Trockenrückstandes bei *Wasseranalysen* dadurch Fehler vorkommen, dafs um 120° bis 140° ein grofser Theil Wasser als Krystallwasser zurückbleibt, welches nachher als Trockensubstanz in Anrechnung gebracht zu werden pflegt.

C. O. Harz (5) macht auf die Wichtigkeit der *mikroskopischen* Untersuchung des *Brunnenwassers* aufmerksam.

F. P. Perkins (6) giebt folgende Methode, das *Ammoniak* im Wasser zu bestimmen. Er destillirt zunächst reines Wasser mit übermangans. Kali, bis kein Ammoniak im Destillate mehr nachzuweisen ist, worauf Er das zu prüfende Wasser zufügt und wieder destillirt, wobei alles Ammoniak ausgetrieben wird; aufserdem gehen die vorhandenen *Albuminoïde* (7) als Ammoniak ins Destillat über. Durch Bestimmen des Ammoniaks allein in einer zweiten Portion findet man durch Differenz die Albuminoïde.

(1) Chem. News **39**, 67; Chem. Soc. J. **35**, 46. — (2) Zeitschr. anal. Chem. 1879, 195. — (3) JB. f. 1878, 1043. — (4) Arch. Pharm. [3] **15**, 26. — (5) Zeitschr. anal. Chem. 1879, 359 (Corresp.). — (6) Anal. 1879, 66. — (7) JB. f. 1868, 296.

E. Hylius (1) umgeht bei der Bestimmung des *Zinks* im *Quellwasser* das lästige Abdampfen, indem Er ein bestimmtes Volum des Wassers mit acht Tropfen Salzsäure und 2 ccm Ferrocyankalium versetzt, worauf bei Gegenwart von Zink eine Trübung eintritt. Zu einem zweiten gleichen Volumen reinen Wassers fügt Er dieselben Reagentien und setzt dann eine Lösung von Zinksulfat von bekannter Stärke hinzu, bis daſs die Trübungen in beiden Proben gleich stark sind. Der Zinkgehalt läſst sich leicht berechnen. Der Gehalt an Zink darf aber nicht 0,05 g im Liter überschreiten.

F. Tiemann und C. Preuſse (2) berichten über die *quantitative Bestimmung* des in *Wasser gelösten Sauerstoffs* und besprechen die drei Methoden, zunächst die gasvolumetrische, dann die von Schützenberger und Risler (3), endlich die Mohr'sche Titrirmethode. Was die Apparate und die Operationen belangt, so muſs auf die Abhandlung selbst verwiesen werden. Die richtigsten Resultate liefert wohl die erste Methode; die Werthe, welche die dritte von Mohr giebt, weichen wesentlich von einander ab. Was die Einfachheit anbelangt, so dürfte die zweite Methode vorzuziehen sein.

F. Tiemann und C. Preuſse (4) verbreiten sich in längerer Abhandlung über Zweck und Methode des Nachweises und der Bestimmung *organischer Verbindungen* im *Wasser*. Zunächst unterwerfen Dieselben die üblichen Methoden einer Kritik und zum Theile auch vergleichenden Untersuchungen, namentlich mit Rücksicht auf die Möglichkeit, die leichter und schwerer oxydirbaren und zersetzbaren, sowie die flüchtigen und nicht flüchtigen organischen Stoffe zu bestimmen. Es verdienen, nach Ihrem Urtheile, die auf die Reduction von Kaliumpermanganat basirten Methoden (vgl. Frankland (5), Kubel (6), Tidy (7) u. A.) vor den anderen, und unter jenen verdient wieder die Me-

(1) Anal. 1879, 51. — (2) Ber. 1879, 1768. — (3) JB. f. 1873, 981. — (4) Ber. 1879, 1906. — (5) JB. f. 1866, 762. — (6) JB. f. 1867, 830; ferner Kubel-Tiemann, Anleitung z. Untersuchung von Wasser u. s. w., 2. Aufl., 104. — (7) Chem. Soc. J. 35, 66.

thode von Kubel den Vorzug. Kubel kocht das mit Schwefelsäure angesäuerte Wasser mit überschüssiger $^1/_{100}$ Normal-Chamäleonlösung 10 Minuten lang, zersetzt das überschüssige Permanganat durch $^1/_{100}$ Normal-Oxalsäurelösung und titrirt mit Chamäleonlösung aus. Nach Abzug der von der Oxalsäure verbrauchten Menge giebt die reducirte Quantität Permanganat einen Ausdruck für die Menge der organischen Verunreinigungen des Wassers. Die mit der Chamäleonmethode gewonnenen Resultate sind, ebenso wie bei den Methoden von Frankland und Armstrong (1), Dittmar und Robinson (2) u. A., nur dann vergleichbar, wenn gleichartige Gemenge organischer Verbindungen vorliegen. Große Mengen schwer und kleine Mengen leicht oxydirbarer organischer Stoffe verdienen besondere Berücksichtigung. Gefaulte Eiweißlösungen reduciren etwas stärker als frische; es erinnert dieß an frühere Versuche von O. Schottler (3), wonach lange Zeit gestandene unreine Wasser stärker reduciren als frische. Die Prüfung auf flüchtige organische Verbindungen, deren Vorkommen in Wasser Tiemann und Preuſse erweisen, gewährt nach Ihrer Ansicht einen weiteren Anhaltspunkt zur Beurtheilung der Frage, ob das Wasser directe Zuflüsse von Fäulnißherden erhalten hat. Der Mangel des Kubel'schen Verfahrens, daß dasselbe die *stickstoffhaltigen* organischen Stoffe nicht besonders kennzeichnet, wird durch das Verfahren von Wanklyn, Chapman und Smith (4) bis zu einem gewissen Grade gehoben. Es kann daher dieses bei der Wasseranalyse zur Ergänzung der Resultate der Kubel'schen Methode dienen. Tiemann und Preuſse erhielten mit dem Verfahren von Wanklyn, Chapman und Smith aus einer größeren Anzahl stickstoffhaltiger organischer Substanzen durchaus nicht immer die Gesammtmenge des Stickstoffs in Form von Ammoniak [vgl. J. A. Wanklyn (5) und Nicholson (6)], wohl aber wurde dieß bei einigen der durch Zersetzung

(1) JB. f. 1868, 841; vgl. auch JB. f. 1876, 966. — (2) JB. f. 1877, 1072. — (3) In der JB. f. 1877, 1071 [illegible] Abhandlung. — (4) JB. f. 1867, 828 (1). — (5) JB. f. 1871, [illegible] — (6) JB. f. 1871, 877.

eiweifsartiger Körper entstehenden Verbindungen, wie *Leucin*, *Asparaginsäure*, *Tyrosin*, ziemlich vollständig erreicht. Auch die mit der Methode von Wanklyn, Chapman und Smith gewonnenen Resultate sind nur dann vergleichbar, wenn in den verschiedenen Wassern gleichartige Gemische organischer Verbindungen zugegen sind. Eine einfache Methode zur Bestimmung der Gesammtmenge der organischen Substanzen in Wasser giebt es nicht und kann es wegen der Verschiedenartigkeit jener Stoffe nicht geben. Tiemann und Preufse heben schliefslich, entgegen anderweitigen Meinungsäufserungen, die Nothwendigkeit hervor, stark verunreinigte Wasser von der Verwendung zu Genufszwecken auszuschliefsen.

Nach G. Lechartier (1) gelingt es bei der Frankland-Armstrong'schen (2) Methode der gemeinschaftlichen Bestimmung des in Form von Ammoniak und von *organischen Stoffen* in *Wasser* enthaltenen *Stickstoffs* nicht, die Nitrate vollständig zu zersetzen, selbst bei Anwendung einer grofsen Menge schwefliger Säure. Er zieht es vor, den Nitrat- und den organischen Stickstoff zusammen zu bestimmen, nachdem durch Verdampfen des Wassers mit alkalifreier Magnesia das Ammoniak vertrieben worden ist. Von der gefundenen Zahl wird der in einer besonderen Probe zu bestimmende Nitratstickstoff abgezogen.

H. Pellet (3) bestimmt den *Stickstoff* der *organischen Substanzen* in *Wasser* nach einer ähnlichen Methode wie Lechartier (4). Er dampft 3 l Wasser mit 2 g Magnesia zur Trockene und bestimmt im Rückstande nach der Varrentrapp-Will'schen Methode unter Zusatz eines stickstofffreien kohlenstoff- und wasserstoffreichen organischen Körpers (fécule sodée) den Stickstoff. Hierbei geht auch der Nitratstickstoff in Ammoniak über. Dieser ist in einer anderen Wasserprobe besonders zu bestimmen und in Abrechnung zu bringen.

(1) Compt. rend. **89**, 231. — (2) JB. f. 1868, 841; vgl. auch JB. f. 1876, 966. — (3) Compt. rend. **89**, 523. — (4) Siehe die vorige Abhandlung.

Em. Schöne (1) berichtet über die quantitative Bestimmung des *Wasserstoffsuperoxyds*, die Er nach vier verschiedenen Methoden ausgeführt hat. Die colorimetrische mit Jodkalium und Stärkewasser ist für sehr verdünnte Lösungen die beste; concentrirtere, die mehr als 1 mg H_2O_2 im Liter enthalten, müssen zuvor verdünnt werden. Sind keine reducirenden Substanzen vorhanden, so wird es am genauesten durch Chamäleon bestimmt, dessen Titer durch Eisen oder Eisenoxydulammoniaksalz gestellt ist. Alsdann empfiehlt Er die jodoacidimetrische Methode Houzeau's (2). Durch Versuche zeigt Er, daſs die gasometrische Methode Thenard's (3) und die jodometrische Brodie's (4) nicht den übrigen zur Seite gestellt werden können. Ob die Bestimmung vermittelst Indigo's brauchbar ist, läſst Er noch unentschieden.

O. Lindemann (5) beschreibt einen Apparat und eine Methode zur *volumetrischen Bestimmung* des freien *Sauerstoffs* in Gasgemischen vermittelst Phosphors. Das Gasgemisch bringt man mit dünnen Phosphorstangen in Berührung, welche den Sauerstoff rasch absorbiren, indem sich die Oxydationsproducte im Wasser lösen, so daſs der Phosphor zu immer neuen Versuchen benutzt werden kann. Aus der Volumabnahme berechnet sich der Sauerstoffgehalt.

J. Latschenberger und O. Schumann (6) geben eine Methode zum qualitativen und genauen quantitativen Nachweis des *Chlors* in *thierischen* Flüssigkeiten ohne Verbrennung. Durch Zusatz von Kupfersulfat und Natronlauge in richtigem Verhältnisse werden solche Substanzen entfernt, die mit Silberlösung ebenfalls Niederschläge liefern. Später wird das Chlor durch Titriren bestimmt. Die Methode kann nicht angewendet werden für Flüssigkeiten, die Traubenzucker enthalten; hier muſs die Verbrennung in Anwendung kommen.

M. E. Allary (7) beschreibt eine Methode der *Jodometrie*,

(1) Zeitschr. anal. Chem. 1879, 133. — (2) JB. f. 1868, 146. — (3) JB. f. 1872, 873. — (4) JB. f. 1862, 115. — (5) Zeitschr. anal. Chem. 1879, 158. — (6) Zeitschr. physiol. Chem. **3**, 161. — (7) Bull. soc. chim. [2] **32**, 273.

welche sich auf die Anwendung unveränderlicher Flüssigkeiten gründet. Sie beruht darauf, dafs nicht freies Brom angewendet wird, sondern ein Bromid, welches, durch Salzsäure zersetzt, freies Brom liefert; ebenso tritt an Stelle des Jods ein Jodid. Aufserdem ist eine Stärkelösung erforderlich. Um nun den Jodgehalt z. B. der *Varec*-Asche zu bestimmen, fügt man zu der Lösung Stärke und Salzsäure und titrirt mit Bromkalium bis zum Eintritt der gelben Farbe.

Um im *Varec* das *Jod* zu bestimmen, zieht man nach O. Schott (1) die Pflanzen mit Wasser aus, setzt Schwefelsäure zu, läfst den Schwefelwasserstoff abdunsten und destillirt mit schwefels. Eisenoxyd, indem man das Jod in Jodkaliumlösung auffängt und mit unterschwefligsaurem Natron titrirt.

Guyard (2) giebt eine Trennung des *Chlors, Broms* und *Jods*. Vorausgesetzt, dafs dieselben nicht als Sauerstoffverbindungen vorhanden sind, in welchem Falle sie durch schweflige Säure reducirt werden müssen, wird folgendermafsen operirt. Das Jod wird zunächst vollständig als Jodkupfer gefällt, später das Brom als solches durch Chromsäure und Kochen der Flüssigkeit in Freiheit gesetzt und überdestillirt und schliefslich das Chlor nach Reduction als Chlorsilber gefällt.

S. Penfield (3) führt eine mafsanalytische Bestimmung des *Fluors* derart aus, dafs Er den Körper mit Quarz und conc. Schwefelsäure unter Durchleiten von Luft auf 150° in einem Glaskolben erhitzt und das Fluorsilicium in Chlorkalium leitet, welches mit dem gleichen Volumen Alkohol versetzt ist. Der bei der Reaction frei werdende Chlorwasserstoff wird mit Alkali titrirt.

A. Rollet (4) giebt eine Methode zur technischen Bestimmung von *Schwefel* in *Eisen, Stahl, Erzen, Schlacken* u. s. w. Nach derselben wird die fein gepulverte Substanz auf einem Schiffchen in einer Röhre bis zur Rothgluth gebracht und ein

(1) Dingl. pol. J. **234**, 45; Zeitschr. anal. Chem. 1879, 443. — (2) Bull. soc. chim. [2] **31**, 301. — (3) Chem. News **39**, 179; Dingl. pol. J. **234**, 79. — (4) Dingl. pol. J. **233**, 124.

Gasgemisch von $^3/_4$ Wasserstoff und $^1/_4$ Kohlensäure zugleich darüber geleitet. Der als Schwefelwasserstoff entweichende Schwefel wird mittelst einer Lösung von Silbernitrat gefällt und kann das Schwefelsilber sodann durch Glühen zweckmäfsig in Silber umgewandelt werden. Der Zusatz von Kohlensäure zum Gasgemisch soll Entweichen von Kohlenwasserstoffgasen verhindern, beziehungsweise eine vollständige Zersetzung der Schwefelverbindungen herbeiführen. Schwefelmetalle dürfen nur in sehr kleiner Menge zur Anwendung kommen; Erzen und Schlacken wird ein Zuschlag von Thonerde (2 g auf 4 g Substanz) ertheilt. Auch zur Bestimmung des Schwefels in Brennmaterialien nach dieser Methode ist eine Zugabe von etwa $^2/_5$ Thonerde zweckmäfsig, für Gase ist sie ebenfalls brauchbar.

A. Colson (1) giebt eine neue Methode der *Schwefelbestimmung*, besonders in natürlich vorkommenden Verbindungen, welche darauf beruht, dafs dieselben im Sauerstoffstrom erhitzt werden, worauf die Verbrennungsproducte durch Titerflüssigkeiten bestimmt werden. Das Erhitzen geschieht in einer Verbrennungsröhre und die Gase werden in einem Liebig'schen Kaliapparate aufgefangen, welcher die Alkaliflüssigkeit enthält. Nach dem Ansäuern wird mit Jod die schweflige Säure titrirt. Enthalten die Verbindungen auch Carbonate, so kann man sich der Titerflüssigkeiten nicht bedienen; man mufs dann die schweflige Säure oxydiren und als schwefels. Baryt fällen.

B. Delachanal und A. Mermet (2) weisen darauf hin, dafs Fahlberg und Iles (3) eine Methode der *Schwefelbestimmung* angeben, die Sie selbst schon früher (4) beschrieben haben mit dem Unterschiede, dafs im einen Falle hypobroms. Kalium selbst angewendet wird, während im andern Falle dasselbe durch Zufügen von Bromwasser zu der kohlens. Kalium enthaltenden Flüssigkeit [illegible] gebildet wird und dann in Reactio[illegible]

[illegible]g [illegible] Iles (5) zeigen, dafs die Priori-

(1) [illegible] Chim. [2] 32, 50. — (3) JB. [illegible] 1879, 2303.

tätsansprüche von Delachanal und Mermet (1) die obige Methode der Schwefelbestimmung betreffend, unbegründet seien, indem es nicht gleichgiltig sei, ob Bromsalzsäure oder aber Brom und Salzsäure nacheinander angewendet werden.

J. Grofsmann (2) giebt eine indirecte Bestimmung von *schwefligs.* und *unterschwefligs. Salzen.* Nachdem Er festgestellt hat, wie viel Jod erforderlich ist, um mit Stärke die bekannte Endreaction zu zeigen und wie viel Sulfat ein gleicher Theil der Mischung bei der Oxydation liefert, kann Er zwei Formeln aufstellen, aus denen sich die Unbekannten berechnen lassen.

Zur maafsanalytischen Bestimmung der *Schwefelsäure* in *schwefels. Salzen* verwendet H. Precht (3) Normal-Chlorbaryumlösung, die Er mit Petroleumäther bedeckt. Ist die Lösung trübe, so setzt Er überschüssiges Chlorbaryum zu und titrirt mit Kaliumchromat zurück, oder aber Er fügt wieder überschüssiges Kaliumchromat zu und titrirt mit Eisenoxydullösung zurück; die grüne Farbe zeigt hier das Ende der Reaction an.

A. R. Leeds (4) hat die Haltbarkeit einer *Chlorammoniumlösung* geprüft und ist zu dem Resultate gelangt, dafs sich dieselbe nicht unverändert aufbewahren läfst. Nach Verlauf von 2 Jahren hatten sich in der ursprünglich klaren Lösung weifse Flocken abgesetzt und eine Bestimmung ergab zu wenig Gehalt an Chlorammonium; dagegen konnte entstandene Salpetersäure nachgewiesen werden.

Kupfferschläger (5) berichtet über die Entdeckung der *theerartigen Producte* im *Ammoniak* des Handels. Zu diesem Zwecke fügte man früher dasselbe zu einer Eisenlösung, liefs absetzen, filtrirte und gofs Schwefelammonium hinzu, wodurch kein Niederschlag entstehen darf, wenn das Ammoniak rein war. Im andern Falle entsteht entweder ein schwarzer Niederschlag, oder eine braune Färbung. — Leichter entdeckt man Unreinig-

(1) Bull. soc. chim. [2] **32**, 50. — (2) Zeitschr. anal. Chem. 1879, 79. — (3) Zeitschr. anal. Chem. 1879, 521. — (4) Chem. News **39**, 17. — (5) Monit. scientif. [3] **9**, 351.

keiten durch Salpetersäure, welche mit Anilin und Toluidin rothe Färbungen liefert. Chlorwasserstoffsäure liefert ebenfalls eine rothe, Schwefelsäure eine braune Farbe, doch ist Salpetersäure vorzuziehen.

A. R. Leeds (1) ersetzt den gebräuchlichen Apparat zum Abdestilliren geringer Mengen *Ammoniak* durch eine tubulirte Retorte, deren Hals möglichst tief in das zur colorimetrischen Vergleichung bestimmte Rohr eingeschoben ist. Um die *Nitrate* in sehr verdünnten Lösungen zu bestimmen, müssen Kautschukstopfen vermieden und die zu prüfende Substanz erst in die Retorte gebracht werden, nachdem durch Destillation des reducirenden Körpers mit Wasser kein Ammoniak mehr nachgewiesen werden kann.

A. Wagner (2) hat untersucht, ob aufser dem Chromoxyd noch andere Metalloxyde im Stande seien, aus Salpeter *Stickoxydgas* zu bilden beim Erhitzen im Kohlensäurestrom und Anwesenheit von kohlens. Alkali. Er fand, dafs durch *Manganoxyduloxyd* 96 Proc. erhalten werden; *kohlens. Mangan* lieferte nur 84 bis 88 Proc.; *Kupferoxydul* 97 Proc., bei Abwesenheit von kohlens. Alkali nur 92 Proc.; *Zinnoxydul* reducirte auch die vorhandene Kohlensäure zu Kohlenoxyd, sodafs eine grofse Menge Gas entstand. Da die Schwankungen zu grofs sind und die Werthe zu weit unter 100 Proc. bleiben, so sind zu einer quantitativen Bestimmung der Salpetersäure diese Oxyde nicht geeignet, sondern nur das Chromoxyd. Schwefligs. Natron ergab 76 Proc., Schwefel etwa 64 Proc. des im Salpeter enthaltenen Stickoxyds bei der gleichen Operation. — Im Anschlufs an die bei vorstehender Untersuchung gemachte Beobachtung, dafs *Zinnoxydul Kohlensäure* zu *Kohlenoxyd* reducirt, theilt A. Wagner (3) mit, dafs Er Versuche zum Beweise dieser Thatsache angestellt habe, welche Seine Behauptung bestätigen. Kohlensäure über Zinnoxydul geleitet, geht in Kohlenoxyd über,

(1) Zeitschr. anal. Chem. 1879, 428. — (2) Zeitschr. anal. Chem. 1879, 552. — (3) Zeitschr. anal. Chem. 1879, 559.

auch bei Gegenwart von kohlens. Natron; krystallisirtes Zinnchlorür und kohlens. Natron im Kohlensäurestrom geglüht lieferten ebenfalls Kohlenoxyd, obwohl diese Methode zur Darstellung des *Zinnoxyduls* benutzt wird, die demnach nicht zu empfehlen ist. Eisenchlorür liefert unter denselben Bedingungen ebenfalls Kohlenoxyd.

Warington (1) bespricht die Bestimmung der *Salpetersäure* als *Stickoxydgas*, aus jener durch die Einwirkung von *Quecksilber* gebildet, welche Methode zuerst von Crum angewendet, später von Frankland (2) verbessert wurde. Durch eine grofse Reihe von Versuchen findet Er, dafs bei der Bestimmung geringe Mengen organischer Substanzen von keinem oder doch nur sehr geringem Einflusse auf das Resultat sind, dafs bei ihrer Abwesenheit die Methode aber eine grofse Genauigkeit zeigt und die geringsten Mengen salpeters. Verbindungen bestimmen läfst. Anwesenheit von Chloriden, wenn nicht in zu grofser Menge, wirkt ebenfalls nicht schädlich. In einer zweiten Abhandlung (3) über die Bestimmung der *Salpetersäure* durch *Indigo*, mit speciellem Bezug auf die Wasseranalyse, theilt Warington mit, dafs Er eine Lösung von reinem *Indigotin* benutzt und zwar 2 g in einem Liter Wasser gelöst unter Zusatz von Schwefelsäure. Zur Bereitung derselben giebt Er genaue Vorschriften, sowie auch, um deren Titer zu stellen. Ein Hauptaugenmerk ist auf die Temperatur zu richten, welche bei der Titerstellung und nachheriger Bestimmung der Salpetersäure möglichst dieselbe sein mufs, da sonst Fehler entstehen. Chloride wirken, wenn in geringer Menge vorhanden, kaum ein. *Nitrite* können nicht durch Indigo bestimmt werden, sie müssen zuvor in Nitrate durch Permanganat verwandelt werden. Organische Stoffe dürfen gar nicht zugegen sein.

A. Piccini (4) versetzt zur Auffindung von *Nitraten* neben *Nitriten* die Lösung mit verdünnter Schwefelsäure und entfernt

(1) Chem. Soc. J. **35**, 375, 377. — (2) JB. f. 1868, 843. — (3) Chem. Soc. J. **35**, 578. — (4) Gazz. chim. ital. **9**, 395; Ber. 1879, 1928 (Corresp.).

durch Harnstoff das Nitrat. Die Nitrite werden dann durch Jodkaliumstärkekleister und Zink nachgewiesen.

A. R. Leeds (1) berichtet über den Nachweis und die Bestimmung von *salpetriger Säure* im Trinkwasser und führt als erstes Reagens *m-Diamidobenzol* (2) an, welches eine intensive gelbe Färbung hervorruft beim geringsten Gehalt an salpetriger Säure. Er giebt auch an, wie man durch Vergleichen mit vorher bereiteten Farbentönen den Gehalt der salpetrigen Säure annähernd bestimmen kann. Um die Skala herzustellen mufs man drei Lösungen von bekanntem Gehalt haben, nämlich die eine für m-Diamidobenzol, dann verdünnte Schwefelsäure und endlich die dritte von bekanntem salpetrigs. Kaligehalt. Als zweite Methode giebt Er die Trommsdorf'sche an, bei der das Trinkwasser mit einer Lösung von *Zinkjodid*, *Stärke* und *Schwefelsäure* versetzt wird; vorhandene salpetrige Säure bewirkt Blaufärbung der Flüssigkeit. Aber auch vollkommen reines, von salpetriger Säure freies Wasser giebt beim Stehen an der Luft mit genannten Reagentien eine blaue Farbe, sodafs die Methode nicht ganz zuverlässig ist. Ferner prüft Er noch den Einflufs färbender Materien und findet, dafs wenn die Flüssigkeiten farblos und ohne Beimengungen sind, diese Methoden brauchbar sind; ist diefs nicht der Fall, so mufs die Luft entfernt werden und eine absolute volumetrische Bestimmung ist wesentlich. — Alsdann bespricht Er noch die Prüfung der *Salzsäure* auf *Chlor* durch ein lösliches Jodid, sowie der *Salpetersäure* und *Schwefelsäure* auf *salpetrige* Säure durch m-Diamidobenzol. — Weitere Versuche erstrecken sich darauf, zu untersuchen, bis zu welchem Grade der Concentration *lösliche Jodide* unverändert bleiben bei Gegenwart von freier Säure und Luftabschlufs. Durch Kohlensäure tritt eine Zersetzung des Jodkaliums ein, wenn der Gehalt $^1/_3$ bis $^1/_{10}$ des angewandten Wassers beträgt. — In einer folgenden Abhandlung theilt Leeds (3) Seine Versuche über *sal-*

[illegible] Chem. News [illegible] Zeitschr. anal. Chem. 1879, 535. — (2) [illegible], 1047. — (3) [illegible] News 40, 70.

petrigs. Ammonium und über die bei der *Ozonisation* durch *feuchten Phosphor* entstehenden Nebenproducte mit. Er zeigt, daſs in vielen Fällen, in denen Chemiker Bildung von salpetrigs. Ammoniak haben finden wollen, dieses durch äuſsere Einflüsse in das Wasser gelangt ist, weshalb diese bei Versuchen unschädlich gemacht werden müssen. Am Schlusse der Ozonisation kann kein salpetrigs. Ammoniak nachgewiesen werden; Phosphorsäure tritt hauptsächlich auf, als Zwischenproduct mag zunächst phosphorige Säure entstehen, die weiter oxydirt wird. Auſserdem entsteht Wasserstoffsuperoxyd. Im Uebrigen muſs auf die ziemlich umfangreiche Abhandlung selbst verwiesen werden.

F. Fischer (1) giebt in einer Abhandlung über die Untersuchung der *atmosphärischen Luft* zunächst eine Uebersicht verschiedener Methoden zur Feuchtigkeitsbestimmung derselben und giebt einen Apparat an, mit welchem Er auf einfache Weise den *Feuchtigkeitsgehalt* bestimmt. Durch conc. Schwefelsäure wird einem bekannten Luftvolumen die Feuchtigkeit entzogen; aus der durch ein Manometer constatirten Abnahme des Druckes kann dieselbe berechnet werden. Zur Bestimmung des *Sauerstoffs* bedient Er sich eines Apparats, welcher die in Folge Absorption desselben durch Kupfer bedingte Druckabnahme zeigt. Auch hier giebt Er noch andere Methoden an.

O. Schlickum (2) wendet Cochenilletinctur zur alkalimetrischen Bestimmung der *Phosphorsäure* an; sobald 1 Atom der 3 vorhandenen Wasserstoffatome der Säure durch Alkali ersetzt ist, tritt der Farbenwechsel aus Gelb in Violettroth ein. Bei Gegenwart von Magnesiasalzen läſst sich die Phosphorsäure durch Normalammoniak als phosphorsaure Ammonmagnesia fällen. Durch Lackmustinctur bestimmt man die Menge des Ammoniaks, welche zur völligen Ausfällung der Phosphorsäure nöthig ist. Vorhandener Kalk muſs zuvor ausgefällt werden, am besten als Gyps durch schwefels. Natron. — W. Johnson und E. H. Jenkins (3) bedienen sich ebenfalls der Cochenilletinc-

(1) Dingl. pol. J. **234**, 46. — (2) Arch. Pharm. [3] **15**, 325. — (3) Chem. News **40**, 39.

tur zum Nachweis der Phosphorsäure; Sie lösen die Substanz in Salzsäure, neutralisiren fast mit Ammoniak, fügen weinsaures Ammoniak und Magnesiamixtur zu und lassen 6 bis 12 Stunden stehen. Nach dem Filtriren und Auswaschen wird der Niederschlag von phosphorsaurer Ammonmagnesia mit einem bestimmten Volumen Normalsäure befeuchtet und ein paar Tropfen Cochenilletinctur zugefügt. Nach einigen Minuten mifst man mit Normalalkali zurück. Bei Gegenwart von Eisen und Thonerde mufs viel weinsaures Ammoniak zugefügt werden.

O. Hehner (1) hat Versuche angestellt über die Bestimmung der *Phosphorsäure* als phosphormolybdäns. Ammon, welche ziemlich mit denen von Finkener (2) gemachten übereinstimmen. Er findet, dafs diese Bestimmung der Phosphorsäure der als phosphorsaure Ammonmagnesia noch vorzuziehen sei, da die Operation rascher und leichter sich ausführen liefse.

Teschemacher und Smith (3) haben in einer Abhandlung die Bestimmung der *Phosphorsäure* durch *Magnesia* besprochen; Sie halten die phosphorsaure Ammonmagnesia für unlöslich in Ammoniak.

A. Pavec (4) fand durch Versuche, dafs die *Phosphorsäure* im *Superphosphat* genau bestimmt werden könne durch Mafsanalyse, sobald die Uranlösung durch Superphosphat selbst und nicht durch phosphorsaures Natron gestellt wird. Dasselbe fand Er für das *Spodium*pulver. Grofse Sorgfalt ist auf die Bereitung der Blutlaugensalzlösung und der Uranlösung zu legen.

H. Albert und L. Siegfried (5) haben durch mehrere Versuche constatirt, dafs bei der Analyse der *Superphosphate* anstatt des früher (6) von Ihnen empfohlenen weinsauren Ammoniaks dem *citronens. Ammoniak* der Vorzug zu geben sei, da letzteres eine stärkere Lösungs- und Umsetzungsfähigkeit mit den neutralen und hydratischen Phosphaten besitzt. Als Lösungstemperatur geben sie 17° bis 20° an.

(1) Anal. 1879, 2[illegible] (2) JB. f. 1878, 1048. — (3) Anal. 1879, 152. — (4) Zeitschr. anal. Ch[illegible]0. — (5) Zeitschr. anal. Chem. 1879, 220. — (6) JB. f. 1877, [illegible]

P. Derome (1) giebt eine Trennung der *Phosphorsäure* vom *Eisenoxyd* und der *Thonerde,* wonach die Substanz mit dem 5 bis 6fachen Gewicht schwefels. Natrons geschmolzen wird; Wasser zieht dieses sowie phosphors. Natron aus. Die Phosphorsäure kann im Filtrat bestimmt werden.

A. Blair (2) beschreibt Sein Verfahren zur Bestimmung von *Silicium* und *Phosphor* in *Eisen* und *Stahl.* Das Eisen wird in Salpetersäure gelöst und mit Salzsäure eingedampft, bis keine Dämpfe mehr entweichen. Nach dem Erkalten nimmt man mit Salzsäure und Wasser auf, kocht, um Pyrophosphat in Orthophosphat zu verwandeln, verdampft die Säure und filtrirt die unreine Kieselsäure ab, welche nach dem Trocknen im Platintiegel geglüht und gewogen wird. Das Geglühte wird mit Flufssäure und Schwefelsäure behandelt, zur Trockne verdampft, geglüht und gewogen. Die Differenz ist Kieselsäure. Im Filtrat wird durch saures schwefligs. Ammon das Eisen zu Oxydul reducirt, zum Kochen erhitzt und Ammoniak zugefügt. Nach Zusatz von Salzsäure zu der farblosen Flüssigkeit wird alle schweflige Säure verjagt, gekühlt und Ammoniak zugefügt; der geringe Niederschlag wird in Essigsäure gelöst, essigs. Ammon zugesetzt, mit Wasser verdünnt und Eisenchlorid bis zum Entstehen eines mattrothen Niederschlags zugegeben, der rasch abfiltrirt wird. Denselben löst man in Salzsäure, verdampft, und nach Zusatz von Citronensäure durch Magnesiamixtur wird die Phosphorsäure gefällt und bestimmt.

T. Twynam (3) theilt ein Verfahren mit, die Bestimmung von *Eisen* und *Thonerde* in *Phosphaten* betreffend. Die gesammte Phosphorsäure wird durch Magnesiamixtur bestimmt. Eine Probe des Phosphats wird in Salzsäure und wenig Salpetersäure gelöst, der Kalk als oxals. Kalk gefällt, das Filtrat mit wenig Kaliumchlorat gekocht und ihm Ammoniak zugefügt. Der Niederschlag von Eisen- und Thonerdephosphaten wird getrocknet und gewo-

(1) Compt. rend. **89**, 952. — (2) Zeitschr. anal. Chem. 1879, 122 (Corresp.). — (3) Chem. News **40**, 203.

gen. Im Filtrat wird durch Uranlösung die Phosphorsäure bestimmt und aus der Differenz mit der oben gefundenen die an Eisen und Thonerde gebundene berechnet, daraus das Eisen und die Thonerde selbst.

F. Selmi (1) löst, zur Nachweisung des *Arsens* in Vergiftungsfällen, 3 Thl. der Substanz in 4 Thl. 80 procentiger Schwefelsäure und läfst durch die auf 130° erhitzte Masse einen Salzsäurestrom gehen, worauf sich das Chlorarsen allein in der Vorlage ansammelt, während Antimon u. s. w. zurückbleiben. Derselbe bringt, um den im Marsh'schen Apparat entwickelten Arsenwasserstoff vollständig zu zersetzen, die Glasröhre auf mindestens 25 cm zum Glühen, wodurch Er bis $^1/_{100}$ mg arsenige Säure noch nachweisen kann. Eine Skala von verschieden starken Arsenspiegeln ermöglicht Ihm eine ungefähre quantitative Bestimmung.

W. A. H. Naylor (2) bestimmt die *arsenige Säure* durch folgende volumetrische Methode, welche darauf beruht, dafs durch Zufügen von Jodwasserstoffsäure zu einem arsens. Alkali das Jod in Freiheit gesetzt wird. Das freie Jod wird alsdann durch unterschwefligs. Natron gemessen. Statt der freien Jodwasserstoffsäure nimmt man besser Jodkalium und zersetzt das arsens. Salz zuvor mit Salzsäure, um die freie Säure zu erhalten. Die Operation wird zweckmäfsig in einer Atmosphäre von Kohlensäure ausgeführt. — *Phosphors. Salze* scheinen die Reduction etwas zu verzögern.

L. F. Nilson (3) kritisirt die von Bunsen (4) angegebene Methode zur Trennung des *Arsens* vom *Antimon* durch saures schwefligs. Kali und bespricht die von Bunsen (5) gegen Seine Versuche (6) gemachten Einwendungen, wonach Er Kaliumsulfhydrat statt Schwefelkalium angewendet habe. Durch weitere Versuche glaubt Er berechtigt zu sein, Seine Behauptungen aufrecht zu erhalten.

(1) Ber. 1879, 1699 (Corresp.). — (2) Pharm. J. Trans. [3] **10**, 441. — (3) Zeitschr. anal. Chem. 1879, 165. — (4) JB. f. 1858, 612. — (5) JB. f. 1878, 1051. — (6) JB. f. 1877, 1046.

F. P. Dewey (1) prüfte Clarke's (2) Methode der Trennung des *Zinns* vom *Arsen* und *Antimon*. Zur Lösung wird Oxalsäure gefügt und durch die kochende Lösung Schwefelwasserstoff geleitet, wodurch Antimon und Arsen gefällt werden. Zum Filtrat wird Ammoniak, Schwefelammonium und Essigsäure gefügt, worauf das Zinn als Schwefelzinn und Oxyd gefällt wird. Dewey fand, dafs freie Mineralsäuren nicht zugegen sein dürfen und dafs das Antimon stets zweimal gefällt werden mufs. Die Lösung mufs genügend verdünnt sein, auf 250 ccm für je 0,2 g eines Metalls. Lösungen von Chlorzinn und Chlorantimon können bei Gegenwart von *Chlorkalium* ohne Gefahr der Verflüchtigung zur Trockne verdampft werden, ein Umstand, der beim Verjagen der freien Säure zu beachten ist.

L. Klein (3) zersetzt, behufs Bestimmung des *Kohlenstoffs* im Roheisen, dasselbe mit Kupferchlorid-Chlorammoniumlösung, filtrirt, wäscht den Rückstand mit conc. Salzsäure und Alkohol aus, bis keine Chlorreaction mehr stattfindet und oxydirt denselben mit Chromsäure und Schwefelsäure. Schliefslich wird alle Kohlensäure durch Kochen ausgetrieben und in dem von Classen (4) modificirten Fresenius'schen resp. Kolbe-schen Apparat zur Bestimmung der Kohlensäure aufgefangen und gewogen.

Ueber die Grenze der Nachweisbarkeit des *Kohlenoxydgases* theilt W. Hempel (5) Einiges mit. Er stellte Seine Versuche mit lebenden Mäusen an, die Er einer Atmosphäre von Luft und Kohlenoxyd aussetzte, worauf Er deren *Blut* untersuchte. Er konnte einen Gehalt von 0,03 Proc. Kohlenoxyd deutlich nachweisen und starke Vergiftungserscheinungen treten bei 0,05 Proc. schon auf.

A. Gawalovski (6) beschreibt eine technische Methode und dabei benutzte Apparate zur *volumetrischen Gehaltsbestimmung* der

(1) Chem. News 40, 257. — (2) JB. f. 1870, 1011. — (3) Zeitschr. anal. Chem. 1879, 76. — (4) JB. f. 1876, 1050. — (5) Zeitschr. anal. Chem. 1879, 399; vgl. JB. f. 1870, 905 und JB. f. 1876, 1044. — (6) Zeitschr. anal. Chem. 1879, 560.

Kohlensäure in Gasgemischen, welche durch Alkali absorbirt wird, worauf sich aus der Volumabnahme der Gase der Gehalt berechnen läfst.

Kapusstin (1) beschreibt eine Methode, den *Kohlensäuregehalt* der *Luft* zu bestimmen, welche darauf beruht, dafs man durch Schütteln mit alkoholischer Natronlauge einem bekannten Volumen Luft die Kohlensäure entzieht, das ausgeschiedene die Flüssigkeit trübende Carbonat durch Wasser gerade in Lösung bringt und aus dem verbrauchten Wasser das Carbonat nach einer gegebenen Formel berechnet.

G. W. Wigner (2) giebt einen einfachen Apparat und die Methode an, wie Er auf leichte und sichere Weise die *Kohlensäure* in den Carbonaten bestimmt. Die Zersetzung geschieht vermittelst Salpeter- oder Salzsäure im Vacuum, welches man dadurch erhält, dafs Waser im Apparat zum Sieden erhitzt, alsdann derselbe geschlossen und Säure durch einen eingesetzten Trichter hinzugelassen wird; die gebildete Kohlensäure wird in einer Mefsröhre aufgefangen.

L. L. de Koninck (3) hat durch Versuche constatirt, dafs *Platin* durch *schmelzende kohlens. Alkalien* angegriffen resp. gelöst wird und dafs die Anwesenheit des *Mangans* die Angreifbarkeit erhöht.

Ueber die Bestimmung des *Eisenoxyduls* in *Silicaten* macht C. Dölter (4) Angaben. Das Aufschliefsen geschieht vermittelst Flufssäure und Schwefelsäure im Platintiegel und einer Kohlensäureatmosphäre, worauf die Flufssäure verjagt wird, um die durch dieselbe und deren Verunreinigungen, schweflige Säure und Schwefelwasserstoff, sich ergebenden Fehlerquellen zu beseitigen. Das Eisen wird mit Chamäleon titrirt.

F. Stolba (5) zeigt, dafs krystallisirtes *Kieselfluorcalcium* acidimetrisch bestimmt werden kann bei Gegenwart einer hinreichenden Wassermenge und eines Indicators, wie Lackmus oder besser Phenolphtaleïn. Als Titerflüssigkeit dient Aetzlauge.

(1) Ber. 1879, 2376 (Corresp.). — (2) Anal. 1879, 228. — (3) Zeitschr. anal. Chem. 1879, 569. — (4) Zeitschr. anal. Chem. 1879, 50. — (5) Böhm. Ges. Wiss. Ber. 1879.

H. Precht (1) macht Angaben über die Bestimmung des *Kaliums* als *Kaliumplatinchlorid* und berichtet zunächst über die *Darstellung* des reinen *Platinchlorids*; es darf kein Chlorür oder Iridiumchlorid enthalten und mufs sich vollständig in Alkohol lösen. Er bestimmt dann weiter die Löslichkeit des Kaliumplatinchlorids in Alkohol, von dem 1 Theil in 42600 Theilen absoluten Alkohols löslich ist. *Natriumplatinchlorid* mit 6 Mol. Wasser löst sich in absolutem Alkohol leichter als in 95 procentigem, Wärme begünstigt die Löslichkeit; in Aether ist es unlöslich. *Magnesiumplatinchlorid* mit 6 Mol. Wasser löst sich in absolutem Alkohol. *Barymplatinchlorid* zerfällt durch Alkohol in Platinchlorid und Chlorbaryum. *Strontiumplatinchlorid* und *Calciumplatinchlorid* sind leicht löslich und zerfliefslich. Ferner giebt Er die bei der Kaliumbestimmung gebräuchlichen Operationen, Umwandlung der schwefels. Salze in Chlormetalle durch Chlorbaryum an.

G. Merling (2) hat nochmals die Brauchbarkeit der Methode geprüft, das *Lithium* als *Orthophosphat* zu bestimmen und hat dieselbe als allen Anforderungen entsprechend gefunden. Er giebt dann ferner einige Analysen des metaphosphors. und pyrophosphors. Lithiums.

C. Rammelsberg (3) bestätigt eine schon früher (4) gemachte Erfahrung, wonach die Trennung von *Lithium* und *Natron* nicht durch phosphors. und Aetz-Natron erfolgen kann; die Menge des zugefügten Aetznatrons ist auf die Zusammensetzung des Niederschlages von Einflufs. Am besten werden beide als Chloride durch Aether-Alkohol getrennt. — Weiter bespricht Er einige Angaben (5) über die Bestimmung des Lithiums durch phosphors. Natron und findet, dafs dasselbe nicht nach der Mayer'schen (6) Methode bestimmt werden kann. Er wiederholte die von Berwerth (7) gemachten Analysen von *Lithiumglimmer* und fand bedeutende Differenzen.

(1) Zeitschr. anal. Chem. 1879, 509. — (2) Zeitschr. anal. Chem. 1879, 563. — (3) Ann. Phys. [2] 7, 157. — (4) JB. f. 1878, 1057 und 1245. — (5) Chem. Soc. J. 35, 18, 19. — (6) JB. f. 1856, 739. — (7) JB. f. 1877, 1316.

P o w e r (1) berichtet, dafs *Magnesiamixtur* durch die meisten Kali- und viele Natronsalze zersetzt wird unter Abscheidung von Magnesiahydrat; vor Allem hat das *Jadkalium* diese Eigenschaft, jedoch auch *Bromkalium*, obgleich weniger stark.

H. P r e c h t (2) empfiehlt zur Bestimmung des *Magnesiums* folgendes Verfahren. 10 g des Salzes werden mit 50 ccm Kalilauge versetzt, bei weniger als 50 Proc. Magnesiumsulfat, sonst mit 100 ccm, von welchen 1 ccm 2 ccm Normalsäure neutralisirt. Man füllt bis 500 ccm auf. Die Flüssigkeit wird in Portionen von 50 ccm titrirt. Die Schwerlöslichkeit der Magnesia bei Gegenwart von Kali mufs dabei zur Geltung kommen.

G. L ö s e k a n n (3) berichtet über das *Verhalten alkalischer Thonerdelösungen gegen Schwefelwasserstoff*, welcher alle Thonerde als Hydrat ausfällt; beim Kochen geht dieselbe wieder in Lösung; beim Erwärmen, nicht bis zum Kochen, oder starkem Verdünnen mit Wasser geht nichts in Lösung. *Alkalische Chromoxydlösungen* verhalten sich ähnlich, doch geht kein Chromoxyd in Lösung.

F. S t o l b a (4) zeigt, dafs das *Cer* als *oxals. Cer* durch Mafsanalyse vermittelst Chamäleon bestimmt werden kann; die Resultate sind sehr genau. Man mufs genügend Schwefelsäure zufügen und warmes Wasser anwenden.

J. J e w e t t (5) fand, dafs freie Essigsäure bei der Trennung des *Eisens* von den anderen Metallen der Schwefelammoniumgruppe durch essigs. Natron und Fällen als basisches Acetat, wenn sie in Mengen von 4 Volumprocenten zugesetzt wird, günstig auf die Trennung einwirkt, dafs aber mehr Essigsäure Eisen in Lösung halten kann.

W. F. K. S t o c k (6) studirte gelegentlich der Kohlenstoffbestimmung im Eisen und Stahl das Verhalten von *Kupferchlorid-Chlorammonium* zu *Schwefeleisen* und fand, dafs dasselbe in grofser

(1) Pharm. J. Trans. [3] 9, 987. — (2) J. pr. Chem. [2] 19, 438; Dingl. pol. J. 234, 79. — (3) Ber. 1879, 56. — (4) Böhm. Ges. Wiss. Ber. 1879, 11. — (5) Chem. News 40, 273. — (6) Chem. News 40, 159; vgl. diesen JB. S. 1022 (W o l f f).

Menge sich zersetzt, wenn es mit einer Lösung obigen Doppelsalzes erhitzt wird. Es hatte sich viel freier Schwefel abgeschieden und gegen 80 Proc. Schwefeleisen waren zersetzt worden.

F. Beilstein und L. Jawein (1) besprechen eine Methode zur Trennung des *Mangans* vom *Eisen*, welche darauf beruht, dafs man zu der mit Cyankalium übersättigten Lösung Jod hinzufügt, wodurch das Mangan als Superoxyd ausfällt. Nach dem Lösen in Salzsäure wird es als Schwefelmangan gefällt und gewogen. Ein zweites Verfahren (2) beruht darauf, dafs Mangansalze beim Kochen mit conc. Salpetersäure und Kaliumchlorat alles Mangan als Superoxyd ausscheiden. Diesem ist stets Eisen beigemengt, so dafs ein Lösen und Wiederholen der Operation nothwendig ist, um letzteres zu eliminiren.

A. Classen (3) berichtet über eine neue Methode zur Trennung des *Eisenoxyds* und der *Thonerde* von *Mangan*, welche darauf beruht, dafs *Zinkoxyd* wie das Manganoxydul im Stande ist, mit Kaliumoxalat ein lösliches und durch Essigsäure zersetzbares Doppelsalz zu bilden und dessen Verbindung mit Oxalsäure unlöslich in Chloralkalien ist. Setzt man nun zu einer Lösung, die Eisen und Mangan als oxals. Salze und Kaliumoxalat enthält, Zinkchlorid und Essigsäure, so fällt alles Mangan mit dem Zink als Oxalat ohne eine Spur Eisen. Das Mangan wird im Niederschlage bestimmt, indem man glüht, den Rückstand mit Salzsäure zersetzt, das freiwerdende Chlor in Jodkaliumlösung leitet und das ausgeschiedene Jod mit unterschwefligs. Natron bestimmt. Er bespricht dann noch zwei von einander verschiedene Wege des Trennungsverfahrens, je nachdem das Eisen durch Brom oder durch Salpetersäure oxydirt worden ist.

Klein (4) berichtet über eine Reaction der *wolframs.* Salze bei Gegenwart von *Mannit*. Wolframs. Natron zu einer Mannitlösung gesetzt, dreht am Polarisationsapparat 40° nach rechts. Die Flüssigkeit reagirt alkalisch; durch Kochen wird die Ro-

(1) Ber. 1879, 1487 (Corresp.) 1528. — (2) Siehe auch Ber. 1879, 2096 (Corresp.). — (3) Zeitschr. anal. Chem. 1879, 175. — (4) Compt. rend. **89**, 484.

tationskraft nicht vermehrt. *Parawolframs. Natron* zu einer Mannitlösung gefügt, bewirkt keine Drehung, wenn die Flüssigkeit neutral; wohl eine solche um 36° nach rechts, wenn sie durch längeres Kochen sauer gemacht ist. *Metawolframs. Baryum* zeigte keine Ablenkung mit Zucker in Lösung, ebensowenig beim Kochen. Eine verdünntere mit Barytwasser versetzte und filtrirte Lösung lenkte 25° nach rechts ab.

W. J. Sell (1) bestimmt das *Chrom* auf maſsanalytische Weise, indem Er die Chromsalze, z. B. Chromalaun, durch übermangans. Kalium in Chromsäure überführt, welches zu der mit Schwefelsäure versetzten Lösung gefügt wird, die im Kochen zu erhalten ist. Ueberschüssiges Permanganat wird, nachdem kohlens. Natron bis zur schwach alkalischen Reaction zugegeben, durch Alkohol zerstört, das Mangandioxyd abfiltrirt und im Filtrat die Chromsäure durch Jodkalium und unterschwefligs. Natron titrirt. Die Brauchbarkeit dieser Methode prüfte Er noch am Chromeisenstein und stellte verschiedene Versuche behufs Aufschlieſsung desselben an. Zu der vorstehenden Abhandlung macht Galbraith (2) die Bemerkung, daſs Er diese Methode bereits früher (3) veröffentlicht habe und solche stets von Ihm angewendet würde.

Wilm (4) fand, daſs bei der *Chrombestimmung* in der Form von Chromoxyd stets zu hohe Werthe erhalten wurden und glaubt, daſs der Umstand in einer Oxydation des *Chromoxyds* beim Glühen zu suchen sei. Durch Ausziehen mit Wasser konnte Er eine deutliche Reaction auf Chromsäure erhalten. — Bei Anwendung von Glasgefäſsen (5) gehen Bestandtheile des Glases in den Niederschlag, wodurch die Werthe ebenfalls zu hoch ausfallen; besonders ist dieſs Kalk, welcher während des späteren Glühens theilweise Aufschlieſsung des Chromoxyds bewirkt und als chroms. Kalk nachgewiesen werden kann.

(1) Chem. Soc. J. **35**, 292; im Ausz. Dingl. pol. J. **234**, 160. — (2) Chem. News **39**, 276. — (3) JB. f. 1877, 1059. — (4) Ber. 1879, 2172 (Corresp.). — (5) Ber. 1879, 2223.

E. Donath (1) zeigt einen Weg zur Erkennung der *Chromate* und der freien *Chromsäure*, welcher darauf hinausgeht, daſs Mangansulfat eine Lösung von *Kaliummonochromat* gelbroth färbt und beim Erhitzen einen schwarzbraunen Niederschlag entstehen läſst, was beim *Kaliumdichromat* nicht der Fall ist. Um umgekehrt Dichromat zu erkennen, fügt man die Flüssigkeit zu einer Natriumhyposulfitlösung, worauf, wenn jenes vorhanden, braunes Chromsuperoxyd sich ausscheidet. Freie Chromsäure scheidet Jod aus Jodkalium ab, was das Dichromat nicht thut.

R. Schöffel (2) bestimmt das *Chrom* im *Stahl* und den betreffenden *Eisenlegirungen*, indem Er dem zerkleinerten Material durch Kupferchloridchlornatrium resp. Kupferchloridchlorammonium den gröſsten Theil des Eisens entzieht, den Rückstand mit Soda und Salpeter schmilzt, die Schmelze mit Wasser digerirt und filtrirt. Im Filtrat kann das Chrom nachgewiesen werden. Vorhandene Kieselsäure aus Chromroheisensorten muſs zuvor entfernt werden. Ist der Chromgehalt bedeutend — über 8 Proc. —, so gelingt die Operation schlecht und man muſs das Erz mit Salzsäure behandeln, wobei nach und nach alles Chrom mit dem Eisen in Lösung geht. Diese wird, noch schwach sauer, mit Natriumacetat versetzt, Kaliumpermanganat zugesetzt und gekocht, worauf das meiste Eisen ausfällt. Natriumcarbonat fällt es vollständig und in Lösung ist alles Chrom als chroms. Alkali. Statt Kaliumpermanganat kann auch Brom und unterchlorigs. Alkali genommen werden. — Zur Bestimmung des *Wolframs* wird die gleiche Methode benutzt; der wässerige Auszug der Schmelze wird mit Salpetersäure fast neutralisirt und mit salpeters. Quecksilberoxydul gefällt. Bei hohem Wolframgehalt — über 12 Proc. — ist auch hier Lösen (in Königswasser) vorzuziehen und analog der Chrombestimmung zu verfahren.

J. Pattinson (3) bestimmt das *Mangan* volumetrisch durch Fällen als Dioxyd und zwar erreicht Er eine vollständige Fäl-

(1) Zeitschr. anal. Chem. 1879, 78. — (2) Ber. 1879, 1863. — (3) Chem. Soc. J. 35, 365.

lung als solches durch Hinzufügen von *Eisenchlorid*, unterchlorigs. Kalk oder statt des letzteren Bromwasser; nach dem Erhitzen auf 60° bis 70° wird kohlens. Kalk zugefügt und umgerührt. *Chloraluminium* wirkt nicht wie Eisenchlorid; es wird dadurch nicht alles Mangan als Dioxyd gefällt; ebenso wirkt Chlorbaryum. Der gut gewaschene Niederschlag wird in einer bestimmten Menge angesäuerter Eisenvitriollösung von bekanntem Gehalte gelöst, wodurch eine äquivalente Menge Oxydulsalz in Eisenoxydsalz verwandelt wird. Unverändertes Eisenoxydulsalz wird mit chroms. Kalium titrirt. Zum Schlufs führt Er einige Analysen an, die mit verschiedenen manganhaltigen Eisensorten ausgeführt wurden.

Ueber die Scheidung und Bestimmung des *Mangans* berichtet J. Volhard (1) ausführlich. Die Bestimmung desselben geschieht durch Titration vermittelst Kaliumpermanganat. Dieses fällt aus Mangansalzlösungen Mangansuperoxyd mit Manganoxydul gemengt und das Ende der Reaction ist nicht gut zu erkennen; fügt man aber andere Metallsalze, z. B. Kalk-, Magnesia-, Zink-, Barytsalze u. s. w. zu, so ist das Ende genau zu erkennen an der rosafarbigen Lösung und alles Mangan geht als Superoxyd mit dem zugesetzten Salze in den Niederschlag. Aus Manganoxydul und Uebermangansäure entsteht glatt Mangansuperoxyd. Um den Titer der Permanganatlösung zu stellen, empfiehlt Er reines Mangansalz und giebt die nähere Operation an. Wie das Mangan als Sulfat und als Oxydoxydul bestimmt wird, giebt Er ebenfalls an; über die Darstellung reinen Quecksilberoxyds, welches zur Ueberführung des Manganchlorürs in Oxydoxydul dient, sowie über dessen Anwendung in der Analyse giebt Er ferner einige Daten. Hieran knüpft Er die Beschreibung einer jodometrischen Titerstellung der Permanganatlösung, welche zu diesem Zwecke frei von Chlorverbindungen sein mufs, worauf vorher, wie auch dort angegeben, zu prüfen ist. Wasser, welches salpetrige Säure enthält, darf natürlich nicht angewendet werden,

(1) Ann. Chem. **198**, 318; Chem. News **40**, 207; vgl. JB. f. 1878, 1061.

da diese nach dem Verschwinden der blauen Farbe der Jodstärke durch unterschwefligs. Natron die blaue Farbe wieder hervorruft, in Folge Oxydation des Wasserstoffs des Jodwasserstoffs und Freiwerden des Jods. Weiter zeigt Er, dafs freie Säure die Einwirkung von Permanganat auf Manganoxydulsalze nicht verhindere, wohl aber verzögere; Erwärmen begünstigt die Abscheidung von sehr reinem Hyperoxydhydrat, welches auf diese Weise am besten dargestellt wird. — Minimale Mengen von organischen Substanzen machen ein Titriren in neutraler Lösung unmöglich, da sich der Niederschlag nicht absetzt. Nachdem Volhard noch einige frühere Versuche mit dem Guyard'schen Titrirverfahren (1) angeführt hat, bespricht Er die *Trennung* des *Eisens* vom *Mangan*, da jenes beim Titriren störend wirkt. Ausgeglühtes Zinkweifs schlägt alles Eisen frei von Mangan nieder und nach dem Filtriren kann das Mangan wie oben bestimmt werden. Die ganze Ausführung des oben beschriebenen Verfahrens ist ausführlicher daselbst beschrieben, worauf verwiesen wird. Was das Verhalten der *Manganoxydulsalze* gegen Bleisuperoxyd, Chlor, Brom, Bleichsalze und andere *Oxydationsmittel* betrifft, so ist die Einwirkung derartig, dafs in saurer Lösung *Uebermangansäure* entsteht, in neutraler dagegen *Manganhyperoxyd*; dieses bildet sich erst in zweiter Linie aus der Uebermangansäure und dem Manganoxydul. Zur Trennung des *Mangans* von *Kobalt*, *Nickel*, *Zink*, *Erden* u. s. w. kann das Bleisuperoxyd dienen, welches das Mangan fällt, verunreinigt mit wenig der genannten Oxyde. Ein Auflösen, Reduciren und Wiederholen der Operation liefert das Mangansuperoxyd rein. — Ein einfacheres Verfahren besteht darin, die Mangansalzlösung mit etwas Silber- oder Quecksilbernitrat und viel Salpetersäure unter Zusatz von Chlor- oder Bromwasser zu erwärmen, wodurch das Mangan neben Chlorsilber und Silberoxyd in den Niederschlag geht. — Zum Schlufs bespricht Er noch die Crum'sche Reaction (2) auf Mangan und ihre Anwendung für quantitative Bestimmungen desselben.

(1) JB. f. 1863, 679. — (2) Vgl. Deshayes, JB. f. 1878, 1062.

F. Keſsler (1) veröffentlicht Seine Untersuchungen über die Bestimmung des *Mangans* besonders in *Eisen-Manganlegirungen*, indem Er zunächst die Trennung des *Eisens* von Mangan, dann die Fällung des Mangandioxyds und die Titrirung desselben bespricht. Zum Schluſs giebt Er Belege zu Seiner Methode. Zur Trennung bedient Er sich nicht wie früher des Natriumacetats, sondern des Natriumsulfats; nachdem mit kohlens. Natron und Salzsäure genau neutralisirt worden, fügt Er das Sulfat [15 ccm Lösung (100 g Na_2SO_4, $10 H_2O$ auf 1 Liter) für 19 Eisen] hinzu und filtrirt ohne Unterbrechung das Eisen ab. Die Operation geschieht in der Kälte. Durch Bromwasser mit Chlorzink und essigs. Natron wird im Filtrat das Mangandioxyd gefällt. Das Titriren geschieht, nach dem Lösen mit Antimontrichlorid und Salzsäure, durch Permanganat, welches vorher auf reines Manganpyrophosphat (durch Glühen von reinem Manganammoniumphosphat bereitet) gestellt worden ist.

Ueber eine neue *Manganbestimmung* mit Anwendung des Volhard'schen Silbertitrirverfahrens (2) berichtet Röſsler (3). Die Methode beruht darauf, daſs zunächst durch Silberlösung von bekanntem Gehalt alles Mangan als *Manganoxyd-Silberoxydul* gefällt, alsdann durch kohlens. Natrium das überschüssige Silber niedergeschlagen und Ammoniak zugefügt wird, bis das Silbercarbonat wieder gelöst ist. Alles Mangan ist im Niederschlage. Durch Rhodanlösung wird im Filtrat das Silber bestimmt, daraus die Menge, welche zur Fällung des Mangans nöthig war und wieder hieraus das Mangan. Halogene, organische oder reducirend wirkende Substanzen dürfen nicht zugegen sein.

F. Stolba (4) wendet zur Titerstellung des *Chamäleons* das *oxals. Blei* an, da dasselbe kein Wasser enthält, leichter zu reinigen ist und bei dem hohen Molekulargewicht Fehler bei den Wägungen weniger schädlich wirken. Im Uebrigen wird wie beim Titerstellen mit Oxalsäure verfahren.

Was die Trennung des *Mangans* vom *Zink* nach der von Tamm (5) angegebenen Methode betrifft, so ist dieselbe nach

(1) Zeitschr. anal. Chem. 1879, 1; vgl. die JB. f. 1872, 907 angeführte Abhandlung. — (2) JB. f. 1877, 1074. — (3) Ber. 1879, 925. — (4) Anal. 1879, 70. — (5) JB. f. 1872, 910.

Versuchen von A. Classen (1) nicht zu empfehlen, da keine vollständige Trennung bewirkt wird. Sind nur Mangan und Zink in einer Lösung, so empfiehlt Er, beide Metalle als *oxals. Salze* abzuscheiden, zu glühen, wägen und später nach Erhitzen mit Salzsäure und Auffangen des freiwerdenden Chlors in Jodkalium durch unterschwefligs. Natron das Jod zu bestimmen. Daraus berechnet sich das Mangan, aus der Differenz das Zink.

C. Zimmermann (2) bespricht ausführlicher die Scheidung der *Schwermetalle* der *Schwefelammoniumgruppe*. Er trennt zunächst das *Zink* von allen anderen mit Hülfe von Rhodanammonium, indem Er mit Natriumcarbonat eben neutralisirt, Rhodanammonium zufügt und Schwefelwasserstoff einleitet, wodurch nur das Zink als Schwefelzink gefällt wird. Im Filtrat zerstört man durch Salpetersäure die Rhodanverbindungen und oxydirt zugleich. Man versetzt jetzt wieder mit Rhodanammonium und fügt Natriumcarbonat tropfenweise zu, bis die rothe Farbe verschwunden ist; alles *Eisen* wird dann als Oxydhydrat gefällt. Das Filtrat behandelt man wie oben. Das *Nickel* trennt man vom *Kobalt* am besten durch Fällen mit Quecksilberoxyd. Das Eisen wird vom *Uran* als $Fe_2(OH)_6$ nach Obigem getrennt; nach dem Behandeln des Filtrats mit Salpetersäure fällt man das Uran durch Ammoniak und Schwefelammonium, kocht den Niederschlag und bestimmt als *Uranoxydul*. Salmiak befördert die Fällbarkeit des Urans durch Ammoniak.

C. Mann (3) giebt eine neue Methode der *maſsanalytischen Zinkbestimmung*, welche auf der Umsetzung von hydratischem *Schwefelzink* und feuchtem *Chlorsilber* beruht. Schwefelzink wird durch Schwefelwasserstoff in essigs. Lösung gefällt, filtrirt und in einem Becherglase mit Wasser und Chlorsilber gekocht, bis die Flüssigkeit über dem Niederschlage klar geworden ist. Die Zinkchloridlösung wird dann durch Silberlösung und Rhodanammoniumlösung titrirt; als Indicator dient salpeters. Eisenoxyd oder Eisenammonalaun.

(1) Zeitschr. anal. Chem. 1879, 194. — (2) Ann. Chem. **199**, 1; Chem. News **40**, 275. — (3) Zeitschr. anal. Chem. 1879, 162.

F. Beilstein und L. Jawein (1) geben eine Methode zur quantitativen Bestimmung des *Zinks* auf elektrolytischem Wege. Die saure Lösung wird mit Natronlauge bis zum Entstehen eines Niederschlages versetzt, alsdann Cyankalium zugefügt und die klare Flüssigkeit durch den Strom zersetzt, wobei sich das Zink quantitativ abscheidet. Nach dem Waschen mit Wasser, Alkohol und schliefslich mit Aether wird getrocknet und gewogen.

Ph. de Clermont (2) untersuchte die Einwirkung der *Ammoniumsalze* auf einige *Schwefelmetalle* und kam dabei zu folgenden Resultaten. Die Ammoniaksalze zersetzen sich mit den Schwefelverbindungen des *Antimons*, sowie mit den Metallen der sogenannten *Schwefelammoniumgruppe* derart, dafs Schwefelammonium und das betreffende Metallsalz gebildet werden, sodafs also gefälltes Schwefelmetall als Salz in Lösung geht. Auf diesen Umstand gründet Er eine *Trennung* der genannten Metalle von den übrigen.

Eine elektrolytische Bestimmung des *Cadmiums* beschreibt E. F. Smith (3); Er wendet das Cadmium als essigsaures Salz an und zersetzt die möglichst concentrirte Lösung durch einen kräftigen Strom; das Cadmium scheidet sich dann krystallinisch in einer Platinschale aus. Nach dem Waschen und Trocknen wird es gewogen. Die Resultate sind genau.

F. Beilstein und L. Jawein (4) berichten über die *quantitative Bestimmung* des *Cadmiums* Folgendes: Dieselbe geschieht am besten durch elektrolytische Fällung, indem das gefällte Schwefelcadmium in Salzsäure oder Salpetersäure gelöst, mit Aetzkali neutralisirt und Cyankaliumlösung hinzugefügt wird, bis der Niederschlag sich wieder gelöst hat. Als Pole dienen Platin-Bleche resp. Drähte; der Strom wird durch drei Bunsen'sche Elemente erzeugt. Die Ausscheidung des Cadmiums ist eine vollständige; es kommt aber sehr auf die richtige Concentration der Flüssigkeit an und zwar sollen 75 ccm etwa 0,2 g Cadmium enthalten.

(1) Ber. 1879, 446; Bull. soc. chim. [2] **32**, 618 (Corresp.). — (2) Compt. rend. **89**, 972; Bull. soc. chim. [2] **31**, 483. — (3) Sill. Am. J. [3] **17**, 60. — (4) Ber. 1879, 759.

C. Hutchinson (1) macht einige Mittheilungen über die Trennung und Bestimmung des *Cadmiums* bei Gegenwart von *Zink* und über die Trennung von *Kupfer*, *Cadmium* und *Zink*. Die gebräuchlichen Trennungen des Cadmiums und Zinks durch Schwefelwasserstoff haben den Uebelstand, dafs in zu saurer Lösung Cadmium ungefällt bleibt, während in zu wenig saurer Zink gefällt werden kann. Nach der neuen Methode wird die salzs. Lösung zur Trockne verdampft, der Rückstand in Wasser gelöst und in der Wärme reines kohlens. Kali bis zur alkalischen Reaction zugefügt. Die gefällten kohlens. Salze werden nach dem Filtriren mit kohlens. Ammoniak behandelt, wobei alles Zink in Lösung geht. Das kohlens. Cadmium wird durch Glühen als Oxyd gewogen. Im Filtrat wird das Zink bestimmt. Die Trennung des Kupfers von Cadmium und Zink geschieht mit Rhodankalium; nachdem die salpeters. Lösung zur Trockne verdampft, wird mit verdünnter Schwefelsäure der Rückstand gelöst und Rhodankalium zugefügt; Rhodankupfer fällt nieder, welches in das salpeters. Salz verwandelt und nach Zusatz von Ammoniak mit Cyankalium titrirt wird. Zink und Cadmium werden wie oben getrennt.

Nach A. Classen (2) lassen sich *Kobalt, Nickel* und *Zink* zweckmäfsig durch Fällung als *Oxalate* quantitativ bestimmen, da diese leichter rein zu erhalten sind als die durch caustische oder kohlens. Alkalien gefällten Verbindungen. Freie Säure mufs vorher durch Eindampfen entfernt werden; der Niederschlag wird mit einem Gemisch von concentrirter Essigsäure, Alkohol und Wasser ausgewaschen. Durch Glühen werden Nickel und Zink als Oxyde bestimmt, Kobalt wägt man besser als Metall durch Reduction im Wasserstoffstrom.

W. Ohl (3) beschreibt eine *elektrolytische* Bestimmung von *Kobalt*, *Nickel*, *Kupfer* und deren Vortheile. Nachdem durch angegebene bekannte Abscheidungen Nickel und Kobalt allein nur

(1) Phil. Mag. [5] 8, 433. — (2) Zeitschr. anal. Chem 1879, 189. — (3) Zeitschr. anal. Chem. 1879, 523.

noch in Lösung sind, wird diese eingedampft, mit Wasser und wenig Schwefelsäure aufgenommen und nach dem Uebersättigen mit Ammoniak dem galvanischen Strom ausgesetzt. Kobalt sammt Nickel bestimmt man durch Wägen; in dem Gemische bestimmt man das Nickel am besten nach der Plattner'schen Nickelprobe (1) und das Kobalt aus der Differenz. Ueber die Kupferbestimmung ist bereits früher (2) berichtet worden. Zum Schluſs weist Ohl noch auf die Vortheile hin, welche die Elektrolyse bei analytischen Arbeiten bietet, da sie sich auch auf andere Metalle anwenden läſst (siehe oben).

Ph. Dirvell (3) trennt *Nickel* von *Kobalt*, indem Er dieselben zunächst nach den gebräuchlichen Methoden abscheidet und zusammen als Metalle wägt. Dann löst man in Salpetersäure, verdampft, nimmt mit Wasser auf und fügt viel Phosphorsalz und doppelt-kohlens. Ammoniak hinzu. Man kocht, versetzt mit Ammoniak und erwärmt auf 100°, worauf man einen purpurnen Niederschlag erhält, der sich rasch absetzt; er ist eine Verbindung von *phosphors. Kobalt-Ammonium*, die bei Rothgluth in *pyrophosphors. Kobalt* übergeht. Nickel bleibt in Lösung mit blauer Farbe und läſst sich durch Schwefelwasserstoff daraus fällen.

Zur Bestimmung von *Kobalt* und *Nickel* nebeneinander giebt E. Donath (4) einige Angaben. Durch Kochen mit Kalilauge und Brom gehen beide Metalle in Sesquioxyde über; diese werden mit Salzsäure gekocht, das entwickelte Chlor in Jodkalium geleitet und das Jod mit unterschwefligs. Natron titrirt. In einer zweiten Portion wird durch Kochen mit Kalilauge und *Jod* das Kobaltoxyd allein gefällt und wie oben angegeben durch Titriren bestimmt. Aus der Differenz kann das Nickel berechnet werden.

Die von Papasogli (5) angegebene Reaction auf *Kobalt* ist auch von T. Tattersall (6) gefunden worden.

(1) Vgl JB. f. 1849, 580. — (2) JB. f. 1875, 957; siehe auch JB. f. 1872, 912 (elektrolytische Fällung). — (3) Compt. rend. **89**, 903; Chem. News **40**, 268. — (4) Ber. 1879, 1868. — (5) JB. f. 1878, 1065; siehe auch Ber. 1879, 297 (Corresp.). — (6) Chem. News **39**, 66.

G. Papasogli (1) hat eine neue Reaction auf *Nickel* beschrieben, darin bestehend, dafs man eine Lösung seines Doppelcyanürs mit einem Stückchen Zink versetzt. Man beobachtet sodann unter Abscheidung eines Niederschlages auf dem Zink eine rothe Färbung der Flüssigkeit. Dieselbe wird durch die Bildung eines Reactionsproducts hervorgerufen, welches man auch erhält, wenn man durch die Lösung des Doppelcyanürs einen elektrischen Strom leitet. Es kann auf diese Weise noch $^1/_2$ mg Nickel nachgewiesen werden. Die Gegenwart von Kobalt stört die Reaction nicht, im Gegentheil verschwindet die Färbung des Kobalticyankaliums durch Hinzufügung von Zink zur Lösung. Zum Nachweis von Kobalt und Nickel zugleich theilt man die fragliche Flüssigkeit in zwei Hälften, weist in der einen das Nickel durch die besprochene Reaction, in der anderen das Kobalt durch die früher (2) angegebene nach.

Zur Bestimmung geringer Mengen *Blei*, z. B. im Wasser nach dem von Pelouze angegebenen colorimetrischen Verfahren (mittelst H_2S), schlägt G. Bischof (3) vor, die betreffende Flüssigkeit ganz einzudampfen, zu glühen und mit wenig Chlorwasserstoffsäure zu digeriren, alsdann zu filtriren und nach dem Auswaschen in das Filtrat Schwefelwasserstoff zu leiten. Alsdann fügt man Ammoniak hinzu, sodafs durch gebildetes Schwefelammonium alles Blei als Schwefelblei im Niederschlag ist und übersättigt dann wieder mit Chlorwasserstoffsäure. Als Vergleichsflüssigkeit dient eine Lösung von essigs. Blei von bekanntem Gehalte; die vorhandenen Mengen Blei verhalten sich wie die betreffenden Volumina der Flüssigkeiten, nachdem die Färbungen in beiden durch Wasserzusatz gleich gemacht sind.

G. Atwood (4) giebt einige Methoden zur quantitativen Bestimmung des *Quecksilbers* in Erzen, Verbindungen und Legirungen vermittelst des Löthrohrs an. Chlor- und Jodverbindungen werden mit oxals. Kali und Cyankalium, Erze mit

(1) Gazz. chim. ital. **9**, 509. — (2) JB. f. 1878, 1065. — (3) Zeitschr. anal. Chem. 1879, 73. — (4) Chem. Soc. J. **35**, 207; Ber. 1879, 498 (Corresp.).

Bleiglätte, Legirungen durch bloſses Erhitzen in eigens dazu construirten kleinen Destillationsapparaten bestimmt, wobei das Quecksilber überdestillirt und gewogen wird.

P. C. Plugge (1) studirte das Verhalten von *Quecksilbercyanid* gegen *verdünnte Säuren* und den Einfluſs des *Natriumchlorids* auf die Zersetzung und fand Abweichungen von früher gemachten Versuchen verschiedener Chemiker, wonach keine Blausäure entstehen soll. Er stellte Versuche mit *Schwefelsäure, Weinsäure, Oxalsäure* und *Salzsäure* an; sämmtliche Stoffe waren chemisch rein und traten in den theoretisch erforderlichen Mengenverhältnissen in Wirkung. Salzsäure bildet die Blausäure in gröſster Menge, dann folgt Oxalsäure; bei den anderen Säuren bleibt die absolute Quantität gering. Leichter gelingt die Austreibung der Blausäure, wenn man Oxalsäure und Natriumchlorid benutzt, wodurch sogar sehr geringe Mengen Quecksilbercyanid als Blausäure nachgewiesen werden können.

Bronner (2) zeigt, wie mit Hülfe der *Hempel'schen Lampe* (3) das Princip des Abtreibens des *Silbers* erläutert und auch mit derselben in kurzer Zeit eine quantitative Probe auszuführen sei.

D. Tommasi (4) berichtet, daſs trockenes *Chlorsilber* dem Sonnenlichte ausgesetzt nur sehr langsam Chlor verliere, wogegen unter Wasser aufbewahrtes rasch Chlor abgebe. Unter Chlorwasser aufbewahrtes Chlorsilber verändert sich nicht, sondern nimmt nur eine schwach violette Färbung an. Im Röhrchen eingeschlossenes Chlorsilber färbt sich am Lichte violett, nimmt aber im Dunkeln seine weiſse Farbe wieder an; violett gewordenes Chlorsilber gewinnt durch Schütteln im Dunkeln mit Chlorwasser die weiſse Farbe wieder. Eine Silberplatte, durch Eisenchlorid mit einer Schicht von Subchlorür überzogen, färbt sich im Sonnenlichte weiſs.

(1) Zeitschr. anal. Chem. 1879, 408. — (2) Zeitschr. anal. Chem. 1879, 81. — (3) JB. f. 1877, 1101. — (4) Ber. 1879, 186 (Corresp.).

Erkennung und Bestimmung organischer Substanzen.

A. Dupré und H. W. Hake (1) theilen Näheres mit über die von Einem (2) von Ihnen früher einmal angegebene Methode der Bestimmung kleiner Mengen *Kohlenstoff* in *organischen Verbindungen*. Die Substanz wird im Sauerstoffstrom verbrannt, die gebildete Kohlensäure in Barytwasser geleitet und das erhaltene kohlens. Baryum in das schwefels. Salz übergeführt, welches zur Wägung gelangt. Die bei der Verbrennung und bei dem Abfiltriren des kohlens. Baryums zu beobachtenden Vorsichtsmaſsregeln werden eingehend erörtert. Zum besprochenen Zwecke kann auch eine *nephelometrische* Methode dienen, welche Dupré und Hake auf die Stärke der Trübungen basirt haben, welche verschiedene Mengen Kohlensäure in Bleiessig von bestimmter Concentration hervorrufen. Um beide Methoden für die *Wasseranalyse* zu verwerthen, verdampft man das fragliche Wasser in einer zusammendrückbaren dünnen Silberschale unter Zusatz von Phosphorsäure, schiebt die Schale in das Verbrennungsrohr und führt die Bestimmung des Kohlenstoffs wie oben aus. Beide Methoden eignen sich auch zur Bestimmung von *Kohlenstoff* in *Metallen* und von *Kohlensäure* und flüchtigen oder suspendirten *organischen Stoffen* in der *Luft*.

Auch (3) E. Pflüger (4) hat die Bestimmung des *Kohlenstoffs, Stickstoffs* und *Wasserstoffs organischer Verbindungen* in einer Substanzmenge durch Messen der Kohlensäure und des Stickstoffs und Wägen des Wassers (Princip von Gay-Lussac) bei der Verbrennung zur Ausführung gebracht. Er bewerkstelligt die Verbrennung mit Kupferoxyd und Kaliumdichromat im Vacuum (5) mit Hülfe eines höchst complicirten Apparates, miſst Kohlensäure und Stickstoff zusammen und schlieſslich den

(1) Chem. Soc. J. **35**, 159 (1879). — (2) Anal. Juli 1877. — (3) Vgl. Delbrück, JB. f. 1847 bis 1848, 956; Gottlieb, JB. f. 1851, 624; Heintz, JB. f. 1851, 625; Simpson, JB. f. 1858, 650. — (4) Arch. ges. Physiol. **18**, 117 (1878); Zeitschr. anal. Chem. 1879, 296. — (5) Vgl. JB. f. 1878, 1069.

letzteren für sich nach Absorption der Kohlensäure durch starke Kalilauge. Er führt zahlreiche Belegsanalysen für die Brauchbarkeit Seiner Methode an (vgl. Pflüger, Finkler und Oppenheim S. 1059).

Piria (1) hatte früher auch *stickstoffhaltige organische Verbindungen* im Schiffchen verbrannt. Die Verbindungen zersetzen sich, ohne mit dem Kupferoxyd gemischt zu werden, und geben den gröfsten Theil des Stickstoffs als Ammoniak ab, welches durch das glühende Metalloxyd zu Wasser und Stickstoff verbrannt wird. *Nitrokörper* werden zuvor mit feinem Kupferpulver gemischt. — H. Schiff (2) hat nach dieser Methode mit und ohne Kupfervorlage auch bei *stickstoffreichen Körpern* gut übereinstimmende Zahlen erhalten. Zur Vermeidung der Bildung von Stickoxyden mufs das Kupferoxyd während der ganzen Verbrennung rothglühend (3) erhalten werden. Bei einigen *Nitrokörpern* hat Schiff auch ohne Kupfervorlage und ohne Kupferpulver gute Zahlen für den Kohlenstoff und Wasserstoff erhalten, bei anderen gelang diefs nicht und es traten rothe Dämpfe auf.

A. Prehn und Hornberger (4) haben die Will-Varrentrapp'sche Methode der *Stickstoffbestimmung* einer eingehenden Prüfung unterzogen. Sie fanden, dafs dieselbe zur Bestimmung des *Ammoniaks* in gewissen Ammonsalzen ungenau ist, während andere genaue Zahlen geben. Sauerstoff oder Luft müssen möglichst ausgeschlossen werden, da sonst die Zahlen zu niedrig ausfallen. Ein zu heftiges Erhitzen kann bedeutende Verluste herbeiführen; unverhältnifsmäfsig lange Röhren erhöhen dieselben alsdann noch mehr. Zur befseren Austreibung der Luft und des Ammoniaks mischt man aus Alkohol umkrystallisirten Zucker dem Natronkalk hinzu. Im Anschlufs hieran hat U. Kreusler (5)

(1) Ann. Chem. **195**, 298, aus Lezioni di chimica organica 1857, 141; Zeitschr. anal. Chem. 1879, 483. — (2) Ann. Chem. **195**, 299; Zeitschr. anal. Chem. 1879, 484. — (3) Nach W. Thorpe (JB. f. 1866, 816) stärker als dunkel rothglühend. — (4) Landw. Vers.-Stat. **24**, 21. — (5) Daselbst **24**, 35.

die Will-Varrentrapp'sche Methode in ihrer Anwendung auf *Proteïnsubstanzen* geprüft und zeigt, wodurch Fehler bei derselben veranlafst werden können, die den Stickstoffgehalt zu hoch ausfallen lassen. Er hält sowohl diese, wie auch die Dumas'sche Methode der Vervollkommnung bedürftig und auch dazu fähig.

J. Ruffle (1) hat Versuche angestellt, den *Gesammtstickstoffgehalt* durch Verbrennen mit Natronkalk zu bestimmen und ist dabei zu sehr befriedigenden Resultaten gelangt. Es ist gleichgültig, ob eine einfache Verbindung oder sonst ein Product, wie Kunstdünger, Schiefspulver, vorliegen.

Pflüger, Finkler und Oppenheim (2) berichten über eine neue Methode der *organischen Elementaranalyse stickstoffhaltiger* Körper, welche darauf beruht, dafs die mit doppeltchroms. Kali und Kupferoxyd gemischte Substanz im Vacuum verbrannt wird, wodurch eine gleichzeitige Wasserstoff-, Kohlenstoff- und Stickstoffbestimmung ermöglicht wird. Was die Einrichtung des Apparates und Ausführung der Analyse betrifft, so mufs auf die Abhandlung selbst verwiesen werden (vgl. S. 1057).

Nach H. Ritthausen (3) liegt der Grund dafür, dafs Er und Settegast (4) in *pflanzlichen Eiweifskörpern* weniger *Stickstoff* nach Varrentrapp-Will fanden als nach Dumas (5), zum Theil in dem bekannten (6) Vermögen des *Kupfers*, beim Ausglühen im Wasserstoffstrom dieses Gas auf sich zu verdichten. Um den Wasserstoff zu vertreiben, mufs das Kupfer im lebhaften Kohlensäurestrom anhaltend stark geglüht werden. Unter Berücksichtigung dieser Cautele fand Ritthausen im Harnstoff nach der Dumas'schen Methode 46,45 statt 46,67 Proc. Stickstoff. In *pflanzlichen Eiweifskörpern* fand Er dann

(1) Chem. News 40, 17. — (2) Chem. Centr. 1879, 218. — (3) Arch. ges. Physiol. 18 (1878), 236; Zeitschr. anal. Chem. 1879, 601. — (4) JB. f. 1878, 1092. — (5) Vgl. über diesen Punkt auch JB. f. 1871, 847, 944; f. 1872, 918; f. 1873, 915; f. 1874, 971; f. 1875, 925; f. 1876, 977. — (6) JB. f. 1878, 1040.

nach Dumas und Will-Varrentrapp wiederholt gleiche aber meistens doch abweichende Mengen *Stickstoff*, wie Er durch vergleichende Bestimmungen beim Conglutin, Legumin, Fibrin darthut. Die Resultate der Will-Varrentrapp'schen Methode sind weniger zuverlässig als die nach Seiner Modification der Dumas'schen Methode erhaltenen. Er empfiehlt für die letztere die Anwendung des Zulkowsky'schen (1) Apparates.

Hornabfälle, Wolle und andere schwer zu zerkleinernde organische Substanzen bereitet E. A. Grete (2) für die Will-Varrentrapp'sche Methode durch Erwärmen mit concentrirter Schwefelsäure vor. Beim Mischen mit Natronkalk wird das Ganze trocken; in dieser Weise werden gewöhnlich höhere *Stickstoffwerthe* bei der Verbrennung erhalten, als ohne Schwefelsäurezusatz. — *Eiweifskörper* gaben auch bei der Verbrennung mit Natronkalk und Xanthogenat höhere Stickstoffzahlen, als bei der einfachen Will-Varrentrapp'schen Methode.

F. Hefs und J. Schwab (3) bestimmen im *Nitroglycerin* den *Stickstoff* nach Dumas, ebenso wie früher Sauer und Ador (4) und Hefs (5). Auch Sie fanden, dafs nicht alle *Sprengöle* der Nitroglycerinsprengmittel (*Dynamit*) reines Trinitrin sind (6).

Johnson und Jenkins (7) wenden bei der *Stickstoffbestimmung* landwirthschaftlicher Producte statt des Natronkalks ein Gemenge von *kohlens. Natron* und *gelöschtem Kalk* an und geben eine genaue Bereitung an. Die Resultate sind befriedigend.

Einen Apparat, den *Stickstoff* zu mefsen, giebt W. Hankó (8); es wird dabei die Anwendung des Quecksilbers umgangen und ist auch hiernach die Stickstoffbestimmung bedeutend einfacher, als nach der Dumas-Simpson'sche Methode.

H. Schiff (9) schlägt vor, bei der *Analyse* von *Halogen*

(1) JB. f. 1876, 1047. — (2) Ber. 1878, 1558; Zeitschr. anal. Chem. 1879, 486 (Corresp.). — (3) Ber. 1878, 192 (im JB. f. 1878 nicht behandelt). — (4) JB. f. 1877, 1079, 1160. — (5) JB. f. 1874, 1007. — (6) Vgl. JB. f. 1874, 1007; f. 1875, 1077; f. 1877, 1160. — (7) Chem. News 40, 28. — (8) Ber. 1879, 451. — (9) Ann. Chem. 195, 293.

oder *Stickstoff enthaltenden organischen Verbindungen* kleine Platintiegel zu benutzen, welche mit der Mischung gefüllt, umgekehrt in einen gröſseren Tiegel gesetzt werden, wie es Piria angiebt (S. 1062). — Im *offenen Rohr* lassen sich hierdurch stickstoffhaltige Substanzen ohne Kupfervorlage verbrennen, da sich fast nur Ammoniak bildet, welches durch das glühende Kupferoxyd zerlegt wird in Wasserstoff und Stickstoff; es muſs aber ein Theil des Verbrennungsrohres rothglühend sein, da sonst die Bildung von Stickoxyden nicht vermieden wird. Auch viele Nitrokörper können auf obige Weise analysirt werden (vgl. S. 1062).

P. Spica (1) führt in folgender Weise den Nachweis von *Stickstoff, Schwefel* und *Chlor organischer Substanzen* in einer Portion. Man erhitzt die trockene Probe mit Kalium oder Natrium, löst die Schmelze in ein wenig Wasser, prüft auf Stickstoff in gewöhnlicher Weise, auf Schwefel mittelst Auftropfen auf eine Silbermünze und auf Chlor (Brom oder Jod) derart, daſs man mit dem doppelten Volum Schwefelsäure ein wenig von der Flüssigkeit erhitzt, um die Schwefelverbindungen zu zerstören und sodann in gewöhnlicher Weise mit Silbernitrat prüft.

W. Feez, C. Schraube und J. B. Burkhardt (2) erhitzen *organische Verbindungen* zur Bestimmung des *Chlors* und *Broms* mit dem 40fachen Gewicht einer trocknen Mischung von 1 Thl. kohlens. Natrium und 2 Thl. Salpeter. In der wässerigen Lösung der Schmelze werden die Halogene bestimmt, indem man ein gemessenes überschüssiges Volumen titrirter Silberlösung zusetzt, sodann mit Salpetersäure ansäuert und, nach dem Vertreiben der salpetrigen Säure und dem Erkalten, mit Rhodanlösung den Silberüberschuſs zurücktitrirt. *Monochloressigsäure, Dibromoxyanthrachinon, Eosin*derivate und gebromte Derivate des *Phenolphtaleïns* gaben nach dieser Methode gute Resultate.

(1) Gazz. chim. ital. 9, 574. — (2) Ann. Chem. 190, (1878), 40; vgl. Volhard, JB. f. 1877, 1074; Zeitschr. anal. Chem. 1879, 480.

Leichter flüchtige feste Substanzen werden mit obigem Gemisch in einer engen, an einem Ende zugeschmolzenen Röhre verbrannt, wobei Salpeter vorgelegt und der Ofen schräg gestellt werden mufs. — H. Schiff (1) findet das Verfahren von Piria zur Bestimmung der *Halogene* in *organischen Verbindungen* sehr brauchbar. Piria (2) stülpte einen kleinen Platintiegel, welcher die zu untersuchende Substanz enthielt, in einen gröfseren, mit gepulvertem schwarzem Flufs gefüllten um und erhitzte den gröfseren Tiegel mit aufgesetztem Deckel allmählich zum Glühen. *Stickstoffhaltige Körper* konnten in dieser Weise nicht analysirt werden, da sich dabei Cyankalium bildete. Statt des von Piria verwendeten schwarzen Flusses nimmt Schiff für *Chlor* und *Brom* ein Gemenge von 1 Thl. wasserfreiem kohlens. Natrium und 4 bis 5 Thl. Kalk (3), welches bei Gegenwart von *Stickstoff* keine Cyanbildung veranlafst. Auch flüssige Körper, welche wie der Chlorsalicylaldehyd leicht Wasserstoffsäure abspalten, oder mit dem Alkali eine Verbindung eingehen, können in dieser Weise analysirt werden. L. Balbiano hat nach Schiff mit dieser Methode gute Resultate erhalten bei *Dichlorbuttersäureäther* und *Dichlorhydrin,* nicht aber beim Brombenzol. Flüssige Körper werden in Glaskügelchen mit abgebrochener Spitze in den kleinen Tiegel gebracht. *Jodhaltige organische Stoffe* können nach Schiff in der beschriebenen Weise nicht analysirt werden, da sich schwer zersetzbares Calciumjodat bildet und dadurch stets einige Procente Jod zu wenig gefunden werden. Die Bestimmung gelingt aber bei Fortlassung des Kalks. *Jodoform* gab nach Balbiano in dieser Weise analysirt gute Zahlen.

Fr. Landolph (4) hält bei der Analyse *organischer fluor-* und *borhaltiger Verbindungen* die bei der Verbrennung mit Kupferoxyd auftretenden Borsäuredämpfe durch vorgelegtes

(1) Ann. Chem. 195 (1879), 293; Zeitschr. anal. Chem. 1879, 481. — (2) Lezioni di chimica organica 1857, 158 f. — (3) Vgl. auch JB. f. 1873, 949. — (4) Ber. 1879, 1586.

chroms. Blei zurück. Zur Bestimmung des *Fluors* und *Bors* werden die Verbindungen durch Chlorcalciumlösung zersetzt, wobei Fluorcalcium ausfällt und Borsäure in Lösung geht. Die Flüssigkeit wird verdünnt, mit Ammoniak neutralisirt und einige Zeit gekocht; das abgeschiedene Fluorcalcium wird mit sehr verdünnter Essigsäure oder Salpetersäure gewaschen, geglüht und gewogen (vgl. Marignac's (1) Angaben über die Analyse fluorbors. Salze). Im Filtrate wird die Borsäure nach Marignac's (2) Methode bestimmt.

W. Smith (3) berichtet über Farbenreactionen bei der Einwirkung von *Kohlenwasserstoffen* und *Pflanzenalkaloïden* auf *Wismuth-* und *Antimontrichlorid*. Chemisch reines *Naphtalin* giebt keine Färbung in beiden Fällen; *Anthracen* eine klare gelblichgrüne Färbung mit $SbCl_3$, einen purpurfarbig dunklen Fleck mit $BiCl_3$; *Phenanthren* wird grünlichgelb resp. braun; *Diphenyl* und *Dinaphtyl* geben keine Färbung. *Stilben* giebt mit $SbCl_3$ einen orange bis tief rothen, *Chrysen* einen goldgelben, *Pyren* schwach grünen, *Triphenylmethan* keinen Flecken. Die *Alkaloïde* geben theils Färbungen, theils keine. Das Antimontrichlorid bleibt im letzteren Falle scheinbar unverändert und klar, in ersterem Falle wird es trübe (vgl. S. 1070 und 1071).

Kern (4) hat den von Sachsse und Schulze (5) angewendeten Apparat zur Bestimmung organischer *Amidoverbindungen* etwas modificirt. Vor der Zersetzung mit salpetriger Säure ist es nöthig, daſs man das durch Kochen der Säureamide mit Salzsäure gebildete Ammoniak durch Eindampfen der betreffenden Lösung mit Kali entfernt. Auch *Ammonsalze* werden nämlich nach Ihm durch salpetrige Säure unter Stickstoffentbindung partiell zersetzt. Die rohen Säfte, welche Säureamide enthalten, zeigen allmählich Gehalt an Ammoniak und ist nach Obigem auch dieses vor der Bestimmung der Amine zu entfernen. — In Rücksicht auf obige Mittheilung zeigt O. Kellner (6),

(1) JB. f. 1862, 569. — (2) JB. f. 1862, 568. — (3) Chem. News 40, 26. — (4) Landw. Vers.-Stat. 24, 365. — (5) JB. f. 1878, 1073. — (6) Landw. Vers.-Stat. 24, 439.

dafs man für den *Stickstoff*gehalt der *Pflanzen* aufser Eiweifs und Aminen, auch Alkaloïde, Peptone und Nitrate (letztere namentlich in jungen Pflanzen) zu berücksichtigen habe. Als zweckmäfsigstes Verfahren der Bestimmung des Gehalts grüner Pflanzen an Nicht-Eiweifsstickstoff ergiebt sich das Auskochen derselben (10 g, feinpulverig) mit 30- bis 40 procentigem Alkohol (300 ccm), dem einige Tropfen Essigsäure zugefügt sind, während $1^1/_4$ bis $1^1/_2$ Stunden. Diese Methode ist dem gebräuchlichen Auskochen mit Wasser gegenüber namentlich deshalb zu empfehlen, weil die hiernach gewonnenen Extracte leichter filtrirbar sind, einer Peptonisirung der Eiweifsstoffe in Folge der niedereren Auszugstemperatur mehr vorgebeugt wird und Fermentwirkungen im Extracte nicht stattfinden können.

Zur Prüfung von Flüssigkeiten auf *Aethylalkohol* versetzt Jaquemart (1) 5 bis 6 ccm derselben mit salpeters. Quecksilberoxyd. In Gegenwart von Aethylalkohol wird salpeters. Quecksilberoxydul gebildet, welches mit Ammoniak einen schwarzen Niederschlag giebt. — *Methylalkohol* zeigt diese Reaction nicht.

Skalweit (2) erkennt *Alkohol* in *ätherischen Oelen* durch Zusatz von festem Rosanilin und bestimmt ihn durch Schütteln der Oele mit Wasser und Feststellung der eingetretenen Volumabnahme. Ferner empfiehlt auch (3) Er, bei der Prüfung ätherischer Oele auf Reinheit ihre spec. Rotation zu ermitteln. Zu diesem Zwecke hat Er jene Gröfse für eine Anzahl von Oelen festgestellt (4) : *Citronenöl, Pomeranzenschalenöl, Fenchelöl, Fichtenöl, Bergamottöl, Myrthenöl, Rosmarinöl, Cassiaöl, Provencer Oel, Cajeputöl, Rosenöl, Lavendelöl, Terpentinöl, Nelkenöl* und *Pfeffermünzöl.*

L. Fleischmann (5) erkennt *Alkohol* in *ätherischen Oelen*

(1) Zeitschr. anal. Chem. 1879, 291 (Corresp.); Zeitschr. d. österr. Apothekervereins **16**, 414. — (2) Zeitschr. anal. Chem. 1879, 358. — (3) Vgl. JB. f. 1860, 477; f. 1863, 545; f. 1877, 955, 1091. — (4) Vgl. JB. f. 1860, 477; f. 1863, 545, 556; f. 1867, 723; f. 1872, 815 f. — (5) Zeitschr. anal. Chem. 1879, 479 (Corresp.); Polytechn. Notizblatt **34**, 47.

und *Chloroform* an der grünen Färbung der mit Kaliumdichromat und Schwefelsäure gekochten wässerigen Ausschüttelung (1).

A. Dupré (2) theilt eine Methode der Untersuchung des *Spiritus Aetheris Nitrosi* mit, ebenso J. Muter (3) die Seinige.

Um bei der Krell'schen Methode (4) der Bestimmung des *Methylalkohols* im *Holzgeist* die theoretische Menge Jodmethyl zu finden, bringen Ch. Bardy und L. Bordet (5) Correctionen an für die in Dampfform im Apparate zurückgehaltene (6) und die im Waschwasser gelöste Menge desselben. In dieser Weise ergaben 5 ccm reinen Methylalkohols 7,73 ccm Jodmethyl statt 7,74. Um dem Jodmethyl gelöstes *Aceton* (7) zu entziehen, schütteln Sie jenes mit seinem eigenen Vol. Wasser nochmals aus und bringen wieder eine Correction für das in Lösung gehende Jodmethyl an. Bei der Krell'schen Methode benutzen Sie die von Grodzki und Krämer (8) empfohlene Modificirung.

Nach H. Gutknecht (9) beschränkt sich die Anwendbarkeit der von V. Meyer und J. Locher (10) angegebenen Diagnose *primärer*, *secundärer* und *tertiärer* Fettalkohole der Reihe C_nH_{2n+1} . OH bei den secundären(Pseudonitrolbildung) auf die *Propyl-*, *Butyl-* und *Amyl*reihe. Dagegen gelingt dieselbe bei den primären Alkoholen (Nitrolsäurebildung) in der *Octyl*reihe noch mit aller Schärfe. Die höheren primären Alkohole wurden nicht untersucht.

H. Schiff (11) hat die von Ihm (12) angegebene Methode der *Acetylbestimmung* in alkoholischen Hydroxylen mittelst Mag-

(1) Vgl. Cattel, JB. f. 1847 u. 1848, 681. — (2) Anal. 1879, 121. — (3) Anal. 1879, 124. — (4) JB. f. 1873, 951; vgl. auch JB. f. 1874, 342; f. 1876, 1006. — (5) Compt. rend. [illegible], 236; ausführl. Bull. soc. chim. [2] [illegible], 4; Dingl. pol. J. [illegible], 245, 496. — (6) Wie schon Grodzki und Krämer thaten, JB. f. 1874, 342; vgl. auch JB. f. 1876, 1006. — (7) Vgl. bei Grodzki und Krämer, JB. f. 1874, 342. — (8) JB. f. 1874, 342. — (9) Ber. 1879, 622. — (10) JB. f. 1874, 311; vgl. auch die JB. f. 1876, 328 (3) angeführte Abhandlung. — (11) Ber. 1879, 1531. — (12) JB. f. 1869. 762; vgl. auch JB. f. 1875, 968.

nesia, mit welcher W. Klobukowski (1) bei Rufigallussäure und L. Barth und G. Goldschmiedt (2) bei Ellagsäure keine befriedigenden Resultate erhalten haben, die aber von Schiff durch Bestimmungen mittelst Baryt und Normalalkali controlirt worden sei und auch in complicirteren Fällen [Acetylsantonsäure, Sestini (3)] gute Resultate ergeben habe, mit den später angebrachten Modificirungen beschrieben. Diese Methode soll namentlich in solchen Fällen mit Vortheil angewendet werden, wo Alkalien verändernd wirken oder färbende Producte erzeugen, die die Erkennung des Endpunktes bei der nachherigen Titrirung erschweren.

Nach St. Pagliani (4) wird die Eisenreaction der *Salicylsäure*, auf deren Beeinträchtigung durch freie Säuren A. Dollfus (5) [vgl. auch H. Weiske (6)], E. Brücke (7) und H. Marty (8) hingewiesen haben, unter sonst gleichen Bedingungen durch etwa 400 Thl. Schwefelsäure, 385 Thl. Salpetersäure oder 36 Thl. Salzsäure auf 1 Thl. Salicylsäure verhindert. Entgegen Marty's Angabe fand Pagliani die Robinet-sche (9) Methode des Nachweises der Salicylsäure im Harn, durch Ausfällung des Harnes mit überschüssigem Bleiacetat (nicht Bleiessig, wie JB. f. 1877, 1092 angegeben), Niederschlagen des Bleies mit überschüssiger Schwefelsäure und Versetzen mit Eisenchlorid, bei vorsichtiger Ausführung anwendbar.

Um die schwierige Bestimmung des *Nitroglycerins* in einem Gemenge mit *minder nitrirten Cellulosen* (Collodiumwolle) — *Spreng-Gelatine*, *Gelatin-Dynamit* — zu ermöglichen, digerirt F. Heſs (10) das Präparat mit dem 20 fachen Gewichte wasserfreien Methylal-

(1) In der im JB. f. 1876, 614 (1) citirten Abhandlung. — (2) Vgl. diesen JB. S. 728. — (3) JB. f. 1874, 1008. — (4) Gazz. chim. ital. 9, 28; Ber. 1879, 385 (Corresp.); Zeitschr. anal. Chem. 1879, 475. — (5) JB. f. 1858, 672. — (6) JB. f. 1875, 905. — (7) JB. f. 1877, 29. — (8) JB. f. 1877, 1092. — (9) JB. f. 1877, 1092. (Die Methode ist hier nicht richtig beschrieben.) — (10) Zeitschr. anal. Chem. 1879, 358 (Corresp.); Mittheilungen über Gegenstände des Artillerie- und Geniewesens.

kohols bei 40 bis 50° C. Die theilweise gelöste Nitrocellulose wird sodann aus der unfiltrirten Flüssigkeit durch überschüssiges Chloroform niedergeschlagen und nach dem Trocknen bei 100° C. gewogen; das Filtrat läfst man verdunsten, um das Nitroglycerin zu bestimmen.

R. Andreasch (1) fand, dafs *Thioglycolsäure* auf Zusatz von *Eisenchlorid* und Ammoniak eine dunkelrothe Färbung giebt, nicht aber die *Thiodiglycolsäure*. Es darf nur wenig Eisenchlorid zugefügt werden; ohne Zusatz von Ammoniak entsteht eine indigblaue vorübergehende Färbung. Die beim Stehen verschwindende Farbe kehrt beim Schütteln mit Luft zurück. Die Reaction ist äufserst empfindlich.

W. Müller (2) konnte mit einer neutralen Lösung von essigs. Kupfer noch 0,01, mit einer schwach essigs. (3) noch 0,02 Proc. *Traubenzucker* nachweisen.

F. W. Pavy (4) bestimmt den *Traubenzucker* mit einer ammoniakhaltigen Kupferlösung. Für ein l derselben sind aufser Wasser 120 ccm Fehling'scher Lösung und 300 ccm Ammoniakflüssigkeit vom specifischen Gewicht 0,880 erforderlich. 20 ccm davon werden zu jeder Titrirung angewandt, sie oxydiren 0,010 g Traubenzucker, also so viel als 2 ccm Fehling'scher Solution. Bei Anwendung jener Probeflüssigkeit fällt das gebildete Kupferoxydul nicht aus. Da sich dasselbe in der ammoniakalischen Lösung rasch oxydirt, so führt Pavy die Titrirung in einem Kolben aus, in dessen doppelt durchbohrten Stopfen eine Röhre zum Ablassen der Dämpfe und die Spitze der Bürette eingeführt ist, welche die Zuckerlösung enthält. Die Pavysche Flüssigkeit oxydirt nur $^1/_{10}$ so stark als ein gleiches Vol. Fehling'scher Solution, indem nicht 5, sondern 6 Mol. Kupferoxyd 1 Mol. *Invertzucker*, Traubenzucker oder *Harnzucker* oxy-

(1) Zeitschr. anal. Chem. 1879, 601 (Corresp.); Wien. Acad. Ber. (2. Abth.) **80**, 183; Ber. 1879, 1390. — (2) Zeitschr. anal. Chem. 1879, 601 (Corresp.); Arch. ges. Physiol. **16**, 551. — (3) Vgl. Barfoed, JB. f. 1878, 969. — (4) Lond. R. Soc. Proc. **28**, 260; Chem. News **39**, 77.

diren. Setzt man 20 ccm der ammoniakalischen Kupferlösung noch 1 bis 5 g Kali hinzu, so reducirt 1 Mol. jener Zuckerarten 5 bis 6 und bei Zusatz von 5 g und mehr Kali, wie bei Fehling's Methode, 5 Mol. Kupferoxyd. — Nach O. Hehner (1) sind zur Bereitung von einem l der ammoniakalischen Probeflüssigkeit nicht 120, sondern 130 ccm Fehling'sche Lösung erforderlich. Das Oxydationsvermögen der Pavy'schen Solution steigt auf Zusatz von freiem Alkali weit stärker als Pavy angiebt und gute Resultate können nur dann gewonnen werden, wenn man zur Fehling'schen Lösung ungefähr doppelt so viel Natron nimmt als vorgeschrieben ist, nämlich 120 bis 150 statt 68 g. *Dextrose* und *Levulose* zeigen gegen die Pavy'sche und die Fehling'sche Flüssigkeit ein gleiches, *Milchzucker* und *Maltose* ein verschiedenes Reductionsvermögen. — Pavy (2) entgegnet, daſs Hehner die Zuckerlösungen nach und nach der Kupferlösung habe zuflieſsen lassen, während Er sofort beinahe die ganze erforderliche Zuckermenge zugesetzt habe. Dieser Umstand ist von Bedeutung, da die Fehling'sche Lösung, welche nur die vorgeschriebene Menge Alkali enthält, in verdünntem Zustande langes Kochen nicht verträgt. Hehner hat ferner statt Kali Natron und zwar nicht die äquivalente, sondern die gleiche Menge angewendet. Bei dem geringeren Molekulargewicht des Natrons ist es somit erklärlich, daſs Derselbe durch Zufuhr gleicher Mengen Alkali zur ammoniakalischen Probelösung eine gröſsere Beeinflussung der Resultate wahrnahm, als Pavy. Seit Jahren stellt Pavy die Fehling'sche Solution mit Kali dar und zwar mit fast der doppelten Quantität als der vorgeschriebenen Natronmenge äquivalent ist. — Auch *Harnsäure* läſst sich nach Pavy mit der ammoniakalischen Kupferlösung titriren, wenn man annimmt, daſs dabei 1 Mol. der Säure 3 Mol. Kupferoxyd reducirt. — Nach einer weiteren Abhandlung wendet Pavy (3) zur Vermeidung der Unregelmäſsigkeiten, die sich in den Resultaten

(1) Chem. News **39**, 197. — (2) Chem. News **39**, 249. — (3) Lond. R. Soc. Proc. **29**, 272.

Seiner sowie der Fehling'schen Methode bei rascher oder langsamer Ausführung ergeben, eine gröfsere Menge Alkali an. Für ein l Fehling'scher Flüssigkeit verwendet Er 34,65 g Kupfersulfat, 170 g Seignettesalz und 170 g Kali. — J. Steiner (1) bespricht die Ausführung der Pavy'schen Methode und ihre Anwendung zur Bestimmung der *Glucose* in *Bier* und *Rohzuckern*, wenn die Fehling'sche Methode schwer ausführbar ist. 20 ccm Fehling'sche Lösung oxydiren bei Zusatz von Ammoniak und 1 g Na_2O $^1/_{12}$ und von Ammoniak allein $^1/_{12,5}$ g Glucose statt 0,1 g bei der gewöhnlichen Gebrauchsweise. Unterschiedlich von Hehner fand Steiner das Verhalten von *Bierwürze* gegen die Fehling'sche und die Pavy'sche Probeflüssigkeit ganz correspondirend, ebenso wie diefs von der Glucose u. s. w. gilt. Anders verhielt sich ein deutsches Glucosepräparat; es wurden darin durch die Fehling'sche Methode 69,44 und durch die Pavy'sche 65,10 Proc. Glucose angezeigt. Das Präparat mufste noch eine andere *Zuckerart* aufser Glucose enthalten. In ähnlichen Fällen mufs, wie überhaupt immer bei *Stärkezucker*-analysen, auch die optische Untersuchung vorgenommen werden.

F. Allihn (2) hat eine Gleichung von allgemeinerer Gültigkeit aufgestellt, als es die von Märcker (3) gegebene ist, um bei der Bestimmung von *Traubenzucker* mit Fehling'scher Lösung auf gewichtsanalytischem Wege aus der Menge des reducirten Kupfers die vorhandene *Trauben*zuckermenge zu berechnen. Bei Einhaltung genau gleicher Bedingungen (diefs ist nach Soxhlet (4) nothwendig) gelangte Allihn auf Grund von 11 Versuchen zu der Formel $y = -2,5647 + 2,0522\,x - 0,0007576\,x^2$, worin y die gefundene Kupfermenge darstellt. Um die Berechnung von x fortfallen zu machen, hat Allihn für alle y-Werthe zwischen 10 und 463 mg die x-Werthe in einer Tabelle zusammengestellt.

(1) Chem. News 40, 139. — (2) Separatabdruck aus „Neue Zeitschr. für Rübenzuckerindustrie 1879. — (3) In der JB. f. 1878, 1075 angeführten Abhandlung. — (4) JB. f. 1878, 1075.

W. Smith (1) erhielt durch Einwirkung von geschmolzenem Antimon- oder Wismuthtrichlorid auf *aromatische Kohlenwasserstoffe* charakteristische Farbenreactionen. Chemisch reines *Naphtalin* giebt keine, bei spurenweiser Verunreinigung aber eine carmoisin- resp. orangerothe Färbung. *Anthracen* ergab mit Antimonchlorid eine gelblichgrüne, mit Wismuthchlorid eine purpurschwarze Färbung; *Phenanthren* mit Antimonchlorid eine grünliche, mit Wismuthchlorid eine braune oder grünlichbraune Färbung. *Diphenyl* ergab mit beiden Chloriden keine Färbung, ebensowenig die drei *isomeren Dinaphtyle* mit Antimon- und, mit Ausnahme des *Isodinaphtyls*, mit Wismuthtrichlorid. Mit Antimontrichlorid ergab *Stilben* eine orange, *Triphenylmethan* eine grünliche, *Chrysen* eine goldgelbe, *Pyren* eine grüne Färbung. Bisweilen durfte nur sehr schwach, mitunter mufste stärker erhitzt werden. Die Reaction soll zur Unterscheidung von *Anthracen* und *Phenanthren* geeignet sein. In einigen Fällen traten Additionsproducte der Metallchloride mit den Kohlenwasserstoffen auf.

B. J. Grosjean (2) bespricht ausführlich die einzelnen Operationen bei der Bestimmung der *Weinsäure* in *Weinhefe*, rohem und raffinirtem *Weinstein* nach dem Verfahren von Warington (3) und theilt die von Ihm dabei gemachten Erfahrungen mit. Ferner giebt Derselbe Winke zur Erleichterung der Ausführung der Methode. Nach dieser werden die Objecte mit wenig Wasser auf 100° erhitzt, die Mischung wird mit überschüssigem, neutralem oxals. Kalium behandelt, die freie Säure nahezu mit Kali abgestumpft und das häufig durchgerührte Gemisch nach kurzer Zeit mittelst eines Vacuumfilters geklärt. Aus Filtrat und Waschwasser wird, nach passendem Einengen, mit Hülfe von Citronensäure saures Kaliumtartrat gefällt und in diesem durch Feststellung des Säureüberschusses mittelst titrirter Alkalilauge die Weinsäure bestimmt. (Diese Anwendung von Citronensäure hat schon Schnitzer (4) empfohlen.) Die Methode liefert nach Grosjean befriedigende Resultate.

(1) Ber. 1879, 1420. — (2) Chem. Soc. J. 35, 341; Monit. scientif. [3] 9, 1314. — (3) JB. f. 1876, 1092 nur erwähnt. — (4) JB. f. 1862, 626.

W. Smith (1) hat die Farbenreactionen einer gröfseren Anzahl von *Alkaloïden* mit geschmolzenem Antimontrichlorid studirt. *Coniin, Nicotin, Apomorphin, Papaverin, Strychnin, Chinin, Cinchonin* und *Atropin* gaben keine, *Morphin* und *Codeïn* erst in gröfseren Mengen eine schwachgrünliche, *Thebaïn, Brucin* und *Veratrin* eine rothe, *Narcotin* eine dunkelolivengrünliche bis olivengrüne, *Narceïn* eine schwefelgelbliche, *Aconitin* eine bronzebräunliche und *Santonin* eine dunkele bläulicholivengrünliche Färbung. Die Reactionen waren zum Theil sehr empfindlich und charakteristisch; bei denselben war hohes Erhitzen theils erforderlich, theils schädlich. Die Methode gestattet einzelne Alkaloïde, z. B. *Brucin*, neben anderen zu erkennen.

G. Fraude (2) empfiehlt als ein neues Reagens auf *Alkaloïde* die *Ueberchlorsäure* (3). Zur Ausführung der Prüfung kocht man minimale Mengen der Alkaloïde mit einigen ccm wässeriger Ueberchlorsäure des Handels vom spec. Gewicht 1,13 bis 1,14. Die *Chinaalkaloïde* : Chinin, Chinidin, Cinchonin, Cinchonidin, die *Opiumbasen* : Morphin, Codeïn, Papaverin, ferner *Veratrin, Caffeïn, Atropin, Nicotin* und *Coniin* zeigten keine Farbenreactionen, wohl aber die *Strychnosalkaloïde*. *Aspidospermin* lieferte eine intensiv fuchsinrothe, sehr beständige Färbung, *Brucin* eine dunkel madeirafarbige, *Strychnin* eine röthlichgelbe. Die Lösungen zeigen bei diesen drei Alkaloïden Absorptionserscheinungen. Die Farbstoffe sind in Aether, Benzol, Ligroïn, Chloroform und Schwefelkohlenstoff unlöslich und werden durch Zinkstaub und schweflige Säure schon in der Kälte entfärbt. Kohlens. Natrium fällt aus den gefärbten Flüssigkeiten bräunliche Basen. — *Jodsäureanhydrid* in concentrirter Schwefelsäure suspendirt, giebt nach Demselben wie mit Strychnin (F. Selmi) (4) auch mit *Aspidosspermin, Brucin, Morphium, Curarin* bemerkenswerthe Reactionen.

Nach A. Oglialoro (5) zeigt *Pikrotoxidhydrat* (6), und

(1) Ber. 1879, 1422. — (2) Ber. 1879, 1558. — (3) Vgl. JB. f. 1874, 1023 (3) und (4). — (4) JB. f. 1878, 1085. — (5) Gazz. chim. ital. 9, 118. — (6) Vgl. JB. f. 1877, 934 (1).

zum Theil thun diefs auch einige andere Derivate (1) des *Pikrotoxids*, gegen die meisten der zum Nachweis des *Pikrotoxins* empfohlenen Reagentien, gegen Gruppenreagentien und Lösungsmittel für Alkaloïde ein sehr ähnliches Verhalten wie dieses. Da das Pikrotoxin leicht in Pikrotoxidhydrat übergeht, welches noch toxisch wirkt, und wir nicht wissen, welchen Veränderungen das Pikrotoxin im thierischen Organismus unterliegt, so ist jene Thatsache von grofser Bedeutung für forensische Untersuchungen.

Nach J. C. Bell (2) rufen *Ipecacuanha* und *Guajacharz* mit Jodsäure ähnliche Reactionen hervor wie *Morphium*, die ebenso wie bei diesem [Lefort (3)] durch Ammoniakzusatz nicht verschwinden.

Zur Bestimmung kleiner Mengen *Strychnin* neben viel *Chinin* fällt B. W. Dwars (4) die gröfsere Menge des letzteren durch überschüssiges oxals. Ammonium aus, schüttelt das Filtrat mit Chloroform und Ammoniak, läfst verdunsten, zieht mit Aether aus und wägt das zurückbleibende Strychnin. Er theilt eine Analyse des *citronens. Eisens mit Strychnin und Chinin* mit.

Nach H. R. Procter (5) geben manche *Phloroglucide* enthaltende *Gerbmaterialien* (wie der *catechin*haltige *Gambir* und die wahrscheinlich *Phloroglucide* enthaltenden Rinden der *Eiche* und des *Churco)* schon direct, aber auch andere Körper, wie *Gallussäure, Gallusgerbsäure, Pyrogallol,* deutlich die Weselsky'sche (6) *Phloroglucin*reaction, *Rohrzucker* und unreine *Glucose* nur sehr schwach. — Die Wiesner'sche (7) Reaction zur Erkennung von Holzstoff mit Hülfe von Phloroglucin gedenkt Procter umgekehrt zum Nachweise der *Phloroglucide* zu benutzen; beim *Gambir* gelang diefs.

H. R. Procter (8) bestimmt für technische Zwecke in *Gerbmaterialauszügen* den Gehalt an stärkeren, normal beigemengten (Fettsäuren) und absichtlich zugesetzten (Salzsäure,

(1) JB. f. 1876, 844; f 1877, 984. — (2) Anal. 1879, 181. — (3) JB. f. 1861, 869. — (4) Anal. 1879, 92. — (5) Chem. News **39**, 245. — (6) JB. f. 1876, 1016. — (7) JB. f. 1878, 1086. — (8) Chem. News **39**, 246.

Schwefelsäure) (1), Säuren durch Versetzen mit titrirter Kalklösung bis zur bleibenden Trübung.

Zur Bestimmung von *Harzen* und unveränderten *Fetten* in *Seifen* extrahirt J. Wolff (2) diese mit benzol- und nitrobenzolfreiem Anilin, versetzt den durch Salzsäure angesäuerten Auszug mit dem 3 bis 4fachen Gewichte Wasser und schüttelt mit Aether aus. Dieser hinterläfst beim Verdunsten die Harze oder die unverseiften Fette.

F. Tschaplowitz (3) giebt eine, recht befriedigende Resultate liefernde, Methode zur Bestimmung der *Trockensubstanz* der *Aepfel* unter Anwendung von Alkohol. Etwa 3 bis 6 gr der Apfelsubstanz werden mit Alkohol-Aether ausgekocht, der directe Rückstand sowie auch der aus dem zur Trockne verdampften Filtrat wird bei 60°, später bei 85 bis 90° getrocknet und gewogen.

Nach C. H. Wolff (4) zeigen die unter Säurezusatz bereiteten Auszüge (5) von *Mutterkorn* enthaltendem *Mehl* mit Alkohol, Spir. aether., Amylalkohol oder besser Aether bei geeigneter Verdünnung zwei charakteristische Absorptionsbänder im Grün und ein schwächeres im Blau. — Auch E. Hoffmann (6) hat das Absorptionsspectrum des *Mutterkornfarbstoffs* beobachtet. *Chlorophyll* kann nach Ihm und auch nach C. H. Wolff (7) eine Täuschung verursachen. Letzterer bereitet nach Jacoby's (8) Vorgang einen sauren ätherischen Auszug des auf *Mutterkorn* zu prüfenden *Mehls* und untersucht ihn spectroskopisch. Das Spectrum des *Mehlfarbstoffs* ist von dem des Mutterkornfarbstoffs verschieden und identisch mit dem des *Xanthophylls (Herbstblätter)*. — E. Hoffmann (9) schüttelt

(1) Vgl. Eitner, JB. f. 1877, 1187. — (2) Zeitschr. anal. Chem. 1879, 570. — (3) Landw. Vers.-Stat. **24**, 47. — (4) Zeitschr. anal. Chem. 1879, 119 (Corresp.); Pharm. Ztg. **22**, 532. — (5) JB. f. 1864, 781; f. 1869, 951; f. 1874, 1051. — (6) Zeitschr. anal. Chem. 1879, 120 (Corresp.); Pharm. Ztg. **22**, 576. — (7) Zeitschr. anal. Chem. 1879, 120 (Corresp.); Pharm. Ztg. **22**, 694. — (8) JB. f. 1864, 781. — (9) Zeitschr. anal. Chem. 1879, 121 (Corresp.); Pharm. Ztg. **22**, 726, 742.

den sauren Aetherauszug von *Mehl* oder *Brot* mit einer concentrirten Natriumdicarbonatlösung, wobei die *Mehlfarbstoffe* im Aether gelöst bleiben, der *Mutterkornfarbstoff* aber in die wässerige Flüssigkeit übertritt, diese schön violett färbend. Durch Ansäuern der letzteren mit Schwefelsäure und Schütteln mit Aether erhält man eine Lösung, die das von Wolff beschriebene Spectrum liefert. — Auch J. Petri (1) empfiehlt die spectralanalytische Untersuchung des im Wesentlichen nach Jacoby gewonnenen alkoholischen oder ätherischen Auszuges von *Mehl* Behufs Entdeckung von *Mutterkorn*. Die mit 1 bis 2 Vol. Wasser versetzte alkoholische Lösung schüttelt Er portionenweise mit Amylalkohol, Chloroform, Benzol und Aether. Alle diese Flüssigkeiten nehmen bei Gegenwart von Mutterkorn eine röthliche Färbung an und zeigen das von Wolff beschriebene charakteristische Spectrum, am schönsten zeigt es die ätherische Lösung. Alkalien wandeln die rothe Farbe in Gelb um. Der erste Absorptionsstreifen liegt im Grün zwischen den Linien D und E, der zweite breitere und dunkelste im Blau in der Mitte zwischen F und G, der dritte ebenfalls zwischen F und G. Aetherische *Chlorophylllösungen* zeigen auch nach Petri fast dasselbe Spectrum wie *Mutterkornfarbstoff* in saurer Lösung.

L. Weigert (2) destillirt *Wein* zur Bestimmung der *freien Essigsäure* im Vacuum ohne Säurezusatz, wiederholt diese Procedur nach Zusatz von Wasser zum Rückstande noch 3 Mal und titrirt im Destillat die freie Säure.

J. Nefsler (3) vertheidigt eine von Ihm in einem Gutachten einmal angegebene Methode des Nachweises eines Zusatzes von *freier Weinsäure* zu *Wein* gegen Angriffe von Ad. Claus (4). Er sättigt zu jenem Zwecke den fraglichen Wein mit Weinstein und versetzt mit einer Lösung von essigs. Kalium, worauf sich bei Gegenwart freier Weinsäure in kürzerer oder

(1) Zeitschr. anal. Chem. 1879, 211. — (2) Zeitschr. anal. Chem. 1879, 207. — (3) Zeitschr. anal. Chem. 1879, 230; siehe auch die Bemerkung von Lunge, Ber. 1879, 928 und die Gegenbemerkung von Nefsler, daselbst 1161. — (4) Zeitschr. anal. Chem. 1878, 314.

längerer Zeit saures weins. Kalium abscheidet. — Nefsler bespricht ferner den Nachweis eines *Schwefelsäurezusatzes* zu *Wein*. — Claus (1) antwortet hierauf.

Yvon (2) schüttelt zum Nachweis von *Fuchsin* im *Wein* 30 ccm des letzteren mit 1 bis 2 g Thierkohle und zieht diese nach dem Waschen mit Wasser mit Spiritus aus. Bei Anwesenheit von Fuchsin wird der Spiritus roth gefärbt.

L. Liebermann (3) giebt die Lage der charakteristischen Absorptionsstreifen im Spectrum von *Fuchsinlösungen* (4) zwischen 130 und 138 an (Natronlinie bei 120), also zwischen D und E, näher an letzterem, zwischen Gelb und Grün. *Fuchsin* kann mit Hülfe des Spectralapparates noch bei einer Verdünnung von 1 : 500000 in weifsen und rothen *Weinen* erkannt werden.

F. v. Lepel (5) bespricht den spectroskopischen Nachweis von *Fuchsin* im *Wein*, wenn dessen Erkennung durch Zusatz des Saftes von *Beta vulgaris* (6) oder *Klatschmohn* (Papaver Rhoeas) absichtlich erschwert worden ist.

Blas (7) prüft zum Nachweis von *Salicylsäure* im *Bier* den drei Stunden nach Genufs desselben gelassenen *Harn*, welcher 50 bis 60 Proc. der Salicylsäure enthält, mit Eisenchlorid. Diese Methode soll fünfmal empfindlicher sein als die directe Prüfung des Bieres.

Zur Beurtheilung der Reinheit der *Butter* bestimmt E. Reichert (8) den Gehalt an *flüchtigen Fettsäuren*, indem Er das Butterfett verseift, das Ganze mit verdünnter Schwefelsäure destillirt und das Destillat mit 1/10 Normal-Natronlauge titrirt. — Köttstorfer (9) macht hierzu Bemerkungen.

(1) Zeitschr. anal. Chem. 1879, 447. — (2) Arch. Pharm. 1877, 272; Rép. de Pharm. **176**, 223; Zeitschr. anal. Chem. 1879, 493. — (3) Zeitschr. anal. Chem. 1879, 497 (Corresp.); Wien. Acad. Ber. (2. Abth.) **77**, 43 (im JB. f. 1878 nicht behandelt). — (4) Vgl. die im JB. f. 1877, 1084 (3) citirte Abhandlung (Vogel). — (5) Ber. 1878, 1552 (JB. f. 1878 nicht beschrieben); Zeitschr. anal. Chem. 1879, 498. — (6) Vgl. die im JB. f. 1876, 1038 (2) citirte Abhandlung; ferner JB. f. 1877, 1091. — (7) Monit. scientif. [3] **9**, 686; aus Bull. de l'Académie de médic. de Belgique. — (8) Zeitschr. anal. Chem. 1879, 68. — (9) Zeitschr. anal. Chem. 1879, 435.

Da *Butter* mehr Säuremoleküle enthält als die meisten anderen Fette, so bestimmt Köttstorfer (1) zur Prüfung von *Butterfett* auf fremde *Fette* seinen Säuregehalt. Er verseift es mit titrirter weingeistiger Kalilösung und bestimmt den Alkaliüberschufs mit $^1/_2$ Normal-Salzsäure. Das Verfahren gestattet auch manche *Fette* von anderen zu unterscheiden. — G. W. Wigner (2), F. P. Perkins (3) und A. H. Allen (4) machen hierzu Bemerkungen.

Nach W. G. Crook (5) liefert reines *Butterfett* in geschmolzenem Zustande mit Carbolsäurelösung eine klare Lösung, *Rinderfett*, *Hammelfett*, *Schweinefett* hingegen zwei liefern scharf abgegrenzte Flüssigkeitsschichten.

P. Cazeneuve (6) findet die Bernard'sche (7) Methode der *Zucker*bestimmung im *Blut* ungenau. Bernard kocht 25 g Blut mit 25 g krystallisirten Natriumsulfats, ersetzt den eingetretenen Gewichtsverlust durch Wasser, prefst aus, filtrirt und bestimmt im Filtrate die *Glucose* mit Fehling'scher Lösung. Unter anderm ist nach Cazeneuve die Annahme Bernard's unrichtig, dafs 25 g Blut und 25 g krystallisirtes Natriumsulfat zusammen 38 ccm wirklicher Flüssigkeit repräsentiren. Wegen der Schwankungen in der Dichte des Blutes und in dem Wassergehalte obigen Salzes sind überdiefs die erhaltenen Zahlen für den Zucker noch nicht einmal unter einander vergleichbar. Fremde Stoffe können die Reduction beeinflussen. Die Angaben des Saccharimeters stimmen selbst beim normalen Blut nie zur Fehling'schen Titrirung. Bei letzterer ist, namentlich wenn pathologisches Blut vorliegt *(Icterus, Urämie)*, der Endpunkt schwer festzustellen. — d'Arsonval (8) hat für Bernard Bestimmungen von *Zucker* im *Blut* nach der beschriebenen

(1) Zeitschr. anal. Chem. 1879, 199, 431. — (2) Anal. 1879, 132, 182. — (3) Anal. 1879, 142. — (4) Anal. 1879, 162. — (5) Anal. 1879, 111. — (6) Compt. rend. **88**, 595. — (7) Vgl. die im JB. f. 1873, 878 (1); f. 1876, 922 (2) und f. 1877, 980 (1) u. (2) citirten Abhandlungen; ferner Cl. Bernard, Leçons sur le diabète et la glycogénèse animale 1878, 198 f. — (8) Compt. rend. **88**, 753.

Methode ausgeführt. Auf die Einwände Cazeneuve's entgegnet Er, dafs das verwandte Natriumsulfat zur Vermeidung der Verwitterung in einem wohl verschlossenen Gefäfse aufbewahrt wurde. Beim Titriren des Zuckers sich ergebende Schwierigkeiten deuten stets auf mangelhaftes Arbeiten oder auf die Anwendung schlechter Reagentien hin. Hinsichtlich der Berechnung der Resultate bemerkt d'Arsonval, dafs 50 g nicht defibrinirtes normales Blut und 50 g krystallisirtes Natriumsulfat 80 ccm Flüssigkeit geben. Die Beobachtung von Cazeneuve, dafs die optische Methode andere Zuckermengen anzeigt als die Fehling'sche, fand d'Arsonval in wiederholten Fällen, aber nicht immer, bestätigt. Er erklärt diefs aus dem Vorkommen eines *optisch activen reducirenden Körpers* im *Blute* neben *Zucker*. Unter gewissen Bedingungen scheint die reducirende Substanz des Blutes aus einem Gemisch von *Glucose* mit *Lävulose* oder *Dextrin* zu bestehen. Die Bernard'sche Methode ist für physiologische Untersuchungen genau genug. — P. Picard (1) nennt die optische Bestimmung des *Zuckers* im *Blut* wegen der Activität einer sehr grofsen Anzahl thierischer Stoffe weniger empfehlenswerth als die Fehling'sche. Das Resultat der letzteren kann durch die im Blute neben Zucker etwa noch vorkommenden reducirenden Stoffe (Harnsäure u. s. w.) nicht merklich beeinflufst werden, da mit oder ohne Bierhefe einige Stunden auf 30° erwärmtes Blut nach Bernard's Methode verarbeitet keine Reduction mehr ergiebt. — Nach Cazeneuve (2) beweist dieser Versuch nur, dafs die Kupferoxyd reducirenden Blutbestandtheile leicht zersetzbar sind. Eine richtige Beweisführung würde eine Vergleichung der Resultate der Bestimmung des Zuckers durch Gährung und nach Fehling erheischen, worauf auch Musculus und v. Mering (3) hingewiesen haben. Cazeneuve wiederholt (siehe oben) Seine Bedenken hinsichtlich des schwankenden Wassergehaltes des bei Bernard's Methode verwendeten Natriumsulfats und der Schwierigkeit der

(1) Compt. rend. **88**, 755. — (2) Compt. rend. **88**, 864. — (3) Compt. rend. **88**, 87.

scharfen Erkennung des Endpunktes bei der Titrirung, namentlich bei der Untersuchung von pathologischem Blut. Er nimmt an, dafs die *Extractivstoffe* des Blutes durch Bildung kupferhaltiger Verbindungen eine Störung verursachen. Auch *Lävulose*, *Maltose* und reducirende *Dextrine* mögen die Titrirung beeinflussen. Differenzen zwischen den Resultaten der Fehling'schen und der optischen Methode können in dreierlei Weise interpretirt werden. Neben Glucose enthält das betreffende Blut : eine reducirende optisch inactive, eine levogyre reducirende (z. B. Lävulose) oder eine linksdrehende nicht reducirende Substanz.

G. Hüfner (1) hatte früher (2) das Absorptionsverhältnifs A_0' des *Oxyhämoglobins* für die Gegend des zweiten Bandes ($D_{63}E$ — $D_{79}E$) zu 0,1154 angegeben, jetzt findet Er es = 0,1110. Dieser Unterschied ist dadurch bedingt, dafs früher bei der Berechnung der Concentration von dem über Schwefelsäure bei 0° getrockneten, jetzt von dem noch nachträglich bei 110° C. getrockneten Hämoglobin ausgegangen wurde. Unter Zugrundelegung des neuen Werthes wächst die früher zu 1,16 angenommene Constante $\frac{v}{Hb}$ auf 1,21. Das Absorptionsverhältnifs A_0 in der Region zwischen beiden Oxyhämoglobinstreifen ($D_{32}E$ — $D_{54}E$) giebt Hüfner zu 0,1477 an. Um die bezüglichen optischen Constanten auch für das Hämoglobin feststellen zu können, wurde ein mit 0,5 proc. Natriumcarbonatlösung versetztes, 160fach verdünntes defibrinirtes Blut durch Wasserstoff in einem Will-Varrentrapp'schen Kugelapparat reducirt. Nach völliger Reduction, die 1 Stunde in Anspruch nahm, wurde das Blut mit Hülfe des Wasserstoffs in eine auf beiden Seiten mit Gaszuleitungsröhren versehene Absorptionszelle übergeführt und spectralanalytisch untersucht. Der Rest der reducirten Flüssigkeit wurde mit Luft geschüttelt und unter Zugrundelegung jener Constanten des Oxyhämoglobins photometrisch die Concentration,

(1) Zeitschr. physiol. Chem. 1879, 1. — (2) In der JB. f. 1877, 997 citirten Abhandlung.

d. h. der Farbstoffgehalt ermittelt. Die Absorptionsverhältnisse A_r und A_r' für die oben bezeichneten Spectralregionen ($D_{32}E$ — $D_{54}E$ und $D_{63}E$ — $D_{79}E$) wurden zu 0,1220 resp. 0,1499 gefunden. (Für Kohlenoxyhämoglobin ergab sich $A_r = 0,1329$ und $A_r' = 0,1174$). — Zur gleichzeitigen Bestimmung des Hämoglobins und Oxyhämoglobins defibrinirt Hüfner das zu untersuchende Blut durch Schütteln mit luftfreiem Quecksilber, verdünnt mit einer gemessenen Menge luftleeren Wassers in einem eigens dazu construirten Apparate und führt die Mischung in die oben erwähnte Absorptionszelle zur spectrophotometrischen Untersuchung über. Unter Concentration versteht Hüfner den Procentgehalt an Farbstoff, während v. Vierordt damit das Verhältniſs vom Gewichte des Farbstoffs zur Volumeinheit (1 ccm) der Lösung bezeichnet. Die von Hüfner angegebenen Zahlen sind somit 100mal so groſs, als sie nach v. Vierordt's Definition hätten werden können.

Nach W. Schröder (1) zeigt die vorsichtig (2) ausgeführte Will-Varrentrapp'sche Methode im *Harne* mehr *Stickstoff* an, als die Seegen'sche [vgl. bei Washburne (3)]. v. Knieriem kam nach einer Privatmittheilung an Schröder zu ähnlichen Resultaten. Die Eintrocknung des Gemisches von Harn, Säure und Gyps, Baryumsulfat oder Sand behufs Ausführung der Will-Varrentrapp'schen Methode kann, statt im Vacuum, auch auf dem Wasserbade geschehen.

C. Méhu (4) empfiehlt zuckerfreien *Harnen* bei der Bestimmung des *Harnstoffs* mit unterbromigs. Natrium Zucker *(Glucose* oder *Rohrzucker)* zuzusetzen. Hierdurch gelingt es, die Gesammtmenge des Harnstoffs zu finden; dieſs war seither unmöglich, wie schon Russel und West (5), Simpson und O. Keeffe (6), Dupré (7) und Fenton (8) fanden. Jene Zuckerarten ent-

(1) Zeitschr. physiol. Chem. 3, 70. — (2) Vgl. JB. f. 1877, 1038 (1). — (3) In der JB. f. 1876, 977 citirten Abhandlung. — (4) Compt. rend. 89, 175. — (5) In den JB. f. 1874, 1053 citirten Abhandlungen. — (6) In den JB. f. 1877, 1097 citirten Abhandlungen. — (7) Daselbst. — (8) JB. f. 1878, 352.

wickeln für sich mit der Reagenslösung kein Gas. Die übliche Correctur bei der Harnstoffbestimmung durch Multiplication des Resultates mit $^{100}/_{92}$ ist bei diabetischen Harnen fortzulassen. G. Esbach (1) verwirft den Vorschlag von Méhu, da *Glucose* für sich mit unterbromigs. Natrium entsprechend der Menge der ersteren Gas entwickelt. Diabetische Harne liefern mit Harnstoff versetzt ebenfalls nur $^{84}/_{87}$ des Stickstoffs des letzteren. C. Méhu (2) entgegnet, dafs concentrirte Lösungen von vollkommen reiner *Glucose*, *Lactose* und *Saccharose* mit unterbromigs. Natrium kein Gas liefern, wohl aber stickstoffhaltige Glucosepräparate. In abermaligen Abhandlungen halten G. Esbach (3) und C. Méhu (4) Ihre Angaben aufrecht.

P. Fürbringer (5) erhielt beim Kochen einiger *eiweifshaltiger* saurer *Harne* erst nach Essig- oder Salpetersäurezusatz Coagulation und zwar durch beide Säuren in ungleicher Stärke. Wiederholt gaben kleine Mengen Essigsäure eine reichliche Fällung, Salpetersäure aber erst bei bedeutendem Zusatz. Ueberschüssige Essigsäure, bisweilen schon wenige Tropfen auf 20 ccm Harn, löste das Coagulum wieder. Einer der Harne wurde näher untersucht; er trübte sich nach dem Kochen mit Salpetersäure erst beim Erkalten. Alkohol erzeugte nur schwache Trübung. Zur Trennung der beiden offenbar neben einander vorhandenen *Eiweifskörper* kochte Fürbringer den Harn mit wenig Salpetersäure und filtrirte. Der eine Eiweifskörper (Serumalbumin) blieb auf dem Filter; der andere fiel aus dem Filtrate nach annähernder Neutralisirung auch beim Kochen nicht aus, wohl aber auf starken Salpetersäurezusatz in der Kälte und in der Hitze, ferner beim Kochen mit Essigsäure und Ferrocyankalium oder Natriumsulfat. Der Harn zeigte nach Fürbringer ganz die von Bence Jones (6) für Seinen Fall beschriebenen Eigenthümlichkeiten. Im Urin vom folgenden Tage überwog

(1) Compt. rend. **89**, 417. — (2) Daselbst **89**, 486. — (3) Daselbst **89**, 547. — (4) Daselbst **89**, 616. — (5) Zeitschr. anal. Chem. 1879, 366. — (6) JB. f. 1847 u. 1848, 930.

das Serumeiweifs stark über den andern Eiweifskörper, später verschwand der letztere gänzlich.

A. Hilger (1) destillirte zum Nachweis der *Aethyldiacetsäure* (2) (*Aethylendimethylencarbonsäure* Geuther's) in *diabetischen Harnen*, die sich mit Eisenchlorid dunkelkirschroth färbten, 300 ccm derselben mit 50 bis 60 ccm concentrirter Salzsäure bis auf $^1/_3$ ab und wies im Destillate *Aceton* und Aethylalkohol nach, welche Körper bei der Spaltung der Säure neben Kohlensäure entstehen. Zum Nachweise des Acetons wurde der niedrig siedende, stark nach Aceton riechende, Antheil des Destillats mit Chromsäuremischung oxydirt, wobei Ameisensäure entstand. Die über 56° siedende Fraction lieferte bei der Oxydation Essigsäure und Kohlensäure und gab reichlich die Jodoformreaction, sie enthielt somit Aethylalkohol. Die Darstellung der Aethyldiacetsäure nach F. Rupstein (3), durch Ansäuern des Harnes mit Essigsäure und Ausschütteln mit Aether gelang nicht. Behufs Bestimmung der Säure in Harnen destillirte Hilger diese mit Salzsäure wie oben, versetzte das Destillat sofort mit Kaliumhydrat und concentrirter Jod-Jodkaliumlösung, erwärmte und liefs 24 Stunden stehen. Das ausgeschiedene Jodoform wurde gewogen; 3 Mol. desselben entsprechen 1 Mol. Aethyldiacetsäure. — Zum Nachweis von *Aceton* und *Aethylalkohol* in der Exspirationsluft des Diabetikers, von welchem obige Harne herstammten, wurde dieselbe durch ein mit Eis stark gekühltes cylindrisches Gefäfs geleitet und das Condensationsproduct so untersucht, wie oben angegeben wurde.

A. Casali (4) fällt den *Harn* zum Nachweis von *Galle* mit Bleizucker und Ammoniak aus, extrahirt den Niederschlag mit Aether und Salzsäure und behandelt den Abdampfungsrückstand der ätherischen Lösung portionenweise mit Baryumhyperoxyd, Zinnchlorid und Antimonchlorür, jedesmal unter Schwe-

(1) Ann. Chem. 195, 314. — (2) JB. f. 1865, 302. — (3) Centralbl. für die medic. Wissenschaften 1874, Nr. 55. — (4) Zeitschr. anal. Chem. 1879, 128 (Corresp.); Centralbl. für die medic. Wissenschaften 1878, 583 (im JB. f. 1878 nicht berücksichtigt).

felsäurezusatz. In Gegenwart von Galle *(Gallensäuren)* tritt hierbei der Reihe nach eine gelbe, rothe, weinrothe, violette und blauviolette Färbung auf.

G. Vulpius (1) wendet zur Bestimmung des *Quecksilbers* im *Harn* im Handel vorkommende sogenannte Messingwolle an, aus Kupfer bestehend, welches einen dünnen Zinküberzug erhalten hat. Aus angesäuertem Harn schlägt sich alles Quecksilber rasch nieder, ohne andere Beimischungen. Durch Destillation erhält man dasselbe leicht für sich.

W. Schröder (2) bestimmt den *Stickstoff* des *Harns*, indem Er zuvor Oxalsäure zufügt, um etwa freiwerdendes Ammoniak wieder zu binden. Nach dem Eindampfen mit ausgeglühtem Quarzsand, entweder auf dem Wasserbade bei 100° oder im Vacuum, wird das Harnpulver möglichst innig mit Natronkalk und etwas ausgeglühtem Kienrufs gemischt; letzteres dient dazu, um als Färbemittel eine gleichmäfsige Mischung erkennen zu lassen. Alsdann wird nach Will-Varrentrapp verbrannt. — Sollen die Stickstoffbestimmungen nach der Seegen'schen Methode ausgeführt werden, so mufs sehr vorsichtig operirt werden, wenn die Werthe richtig ausfallen sollen; meist stellen sich dieselben zu niedrig.

Um den *Gesammtstickstoffgehalt* im *Futter* zu bestimmen, mischt man nach A. Rémont (3) dasselbe mit viel gepulvertem weifsem Zucker, fügt, um Explosion zu verhindern, gebrannten Kalk hinzu und erhitzt im Rohre.

L. Medicus und E. Schwab (4) führen die quantitative Bestimmung von *Stärkemehl* in *Würsten* derart aus, dafs Sie zunächst mittelst Zusatz von Diastaselösung zur Wurstmasse letzteres in ein Gemenge von Maltose und Dextrinen verwandeln und die so erhaltene Lösung, mit etwas Salzsäure oder Schwefelsäure invertirt, durch Fehling'sche Lösung bestimmen. — Zur Herstellung der Diastaselösung digerirten Sie 5 g zerstofsenes Malz mit 5 ccm Wasser 1$^1/_2$ Stunden lang bei 30 bis 40°. Von dem

(1) Arch. Pharm. [3] 14, 344; vgl. JB. f. 1878, 1091 (1). — (2) Zeitschr. physiol. Chem. 3, 70. — (3) Bull. soc. chim. [2] 31, 242. — (4) Ber. 1879, 1285.

filtrirten Auszug wurden 15 ccm zugesetzt zu einem Gemenge von circa 20 g einer stärkemehlfreien Wurstmasse und 0,5 g von vorher verkleistertem Amylum und wurde das Ganze auf 100 ccm verdünnt anfangs 2 Stunden lang bei 40 bis 50°, später 18 Stunden bei gewöhnlicher Temperatur hingestellt. Nach dem Filtriren und Abwaschen wurde zum Kochen erhitzt, vom Eiweifs abfiltrirt, das Filtrat mit Salzsäure erwärmt und endlich titrirt. Das Resultat entsprach 84,6 Proc. der zugesetzten Stärke. — Was den Stärkegehalt des Pfeffers in den Würsten betrifft, so dürfte derselbe höchstens 1 Proc. betragen, also für den Nachweis einer Verfälschung nicht hinderlich sein.

Apparate.

E. Reynier (1), E. Ducretet (2) und Gauthier (3) berichten über Constructionen einer *elektrischen Lampe;* auch im Moniteur scientifique (4) wird derselbe Gegenstand abgehandelt. — J. Jamin (5) hat einen *elektrischen Brenner* beschrieben, desgleichen Perruche (6).

P. Truchot (7) beschreibt die verschiedenen Apparate, wie Wagen, Thermometer, Barometer, Wasserzersetzungsapparate u. s. w., deren sich Lavoisier seiner Zeit bedient hat.

Ph. Braham (8) beschreibt eine *Bürette,* welche zum Auffangen, Messen und wieder Austretenlassen von Gasen über Quecksilber dient.

A. Gawalowski (9) hat das *Scheibler'sche Calcimeter* reconstruirt und für den gleichzeitigen Gebrauch als *Azotometer* vorgerichtet.

(1) Compt. rend. **88**, 24, 399. — (2) Daselbst **88**, 72, 340, 619. — (3) Daselbst **88**, 115. — (4) [3] **9**, 1019. — (5) Compt. rend. **88**, 541, 829; Phil. Mag. [5] **8**, 81. — (6) Compt. rend. **89**, 1112. — (7) Compt. rend. **88**, 810; Ann. chim. phys. [5] **16**, 289. — (8) Chem. News **40**, 188. — (9) Zeitschr. anal. Chem. 1879, 244.

A. Gawalowski (1) beschreibt eine Methode, *grofse Mafsgefäfse zu calibriren.*

F. Tschaplowitz (2) erläutert ein von Ihm benutztes *Volumenometer* zur Bestimmung des specifischen Gewichtes poröser Körper oder solcher, die nicht benetzt werden sollen.

A. Houzeau (3) beschreibt ein *Gravivolumeter,* vermittelst dessen Er in kurzer Zeit quantitative Bestimmungen ausführt, z. B. der im Wasser enthaltenen *schwefels.* Salze, der in einer Mischung befindlichen freien *Schwefelsäure* oder des in Pyriten enthaltenen *Schwefels.* Die Resultate sind genau.

Marx (4) erläutert eine Vorrichtung zum Verschieben des Reiters beim *Wägen,* wodurch sich die kleinsten Versetzungen leicht und sicher ausführen lassen.

F. v. Lepel (5) construirte ein *Universalstativ* für die Benutzung des Taschenspectroskops.

W. Johnstone (6) zeigt, dafs die sogenannte Bunsen'sche oder Sprengel'sche *Luftpumpe* im Jahre 1845 von Seinem Vater James Johnstone construirt worden sei.

W. Städel und E. Hahn (7) beschreiben einen einfachen Apparat zur Regulirung und Variirung des *Luftdrucks* bei Destillationen, Siedepunktsbestimmungen u. s. w.

Eine selbstthätige *Quecksilberluftpumpe* construirte L. von Babo (8) und beschreibt dieselbe. Durch eine damit in Verbindung stehende Wasserluftpumpe wird dieselbe in Thätigkeit gesetzt.

Ueber ein neues *Hygrometer* berichtet Th. Edelmann (9), bei welchem der in der Luft enthaltene Wasserdampf durch concentrirte Schwefelsäure absorbirt wird; an einem Manometer kann man die Spannkraft ablesen.

Ueber das von W. Klinkerfues construirte *Hygrometer* werden (10) einige nähere Angaben gemacht und verschiedene

(1) Chem. Centr. 1879, 236. — (2) Zeitschr. anal. Chem. 1879, 440. — (3) Compt. rend. **89**, 747. — (4) Zeitschr. anal. Chem. 1879, 442. — (5) Ber. 1879, 263. — (6) Chem. News **40**, 42. — (7) Ann. Chem. **195**, 218. — (8) Dingl. pol. J. **234**, 460. — (9) Ann. Phys. [2] **6**, 455. — (10) Dingl. pol. J. **234**, 208.

Formeln für die Berechnungen bei demselben aufgestellt. Ueber das Justiren des Apparates ist ebenfalls eine Anweisung gegeben.

J. Thomson (1) beschreibt ein *Sinusmanometer*, welches zum Messen kleiner Luftdruckdifferenzen dient.

Schmidt und Hänsch (2) haben einen neuen *Polarisationsapparat* construirt, welcher mit dem von Mitscherlich Aehnlichkeit hat.

W. Hempel (3) beschreibt einen *Gasofen*, welcher sehr kräftige Oxydationswirkungen hervorzubringen gestattet.

H. W. Vogel (4) erklärt, dafs Er bereits im Jahre 1860 (5) einen Bunsen'schen Brenner aus Glas construirt habe. Diefs wird von R. Biedermann (6) bestätigt.

R. Muencke (7) construirte eine *Gebläselampe*, welche eine sichere Einstellung der Zuströmungen erlaubt. Statt der gewöhnlichen Hähne sind Schraubenhähne angebracht; durch Anwendung eines Universalgelenks kann der Lampe jede Stellung gegeben werden.

Jamin (8) empfiehlt, den elektrischen Flammenbogen als *Löthrohr* zu benutzen, da derselbe wohl die gröfste Hitze hervorbringen könne.

C. C. Hutchinson (9) fand in dem im Handel vorkommenden „*Benzoline*" ein gutes Heizmaterial bei chemischen Operationen. In einem geeigneten Apparate wird dasselbe durch einen Luftstrom mit fortgerissen und liefert so mit Luft vermischt eine gute Wärmequelle, besser als Leuchtgas.

E. Seelig (10) construirte verschiedene *Trockenapparate*.

Borrodaile (11) construirte einen *Gasregulator*.

M. Liebig (12) beschreibt Apparate für die technische *Gasanalyse*.

(1) Ann. Phys. [2] **6**, 451. — (2) Dingl. pol. J. **232**, 185. — (3) Zeitschr. anal. Chem. 1879, 404. — (4) Dingl. pol. J. **232**, 432. — (5) Pogg. Ann. **111**, 634. — (6) Dingl. pol. J. **233**, 496. — (7) Dingl. pol. J. **231**, 265. — (8) Phil. Mag. [5] **7**, 372. — (9) Phil. Mag. [2] **8**, 250. — (10) Zeitschr. anal. Chem. 1879, 576. — (11) Anal. 1879, 205. — (12) Dingl. pol. J. **233**, 396.

G. Attenkofer (1) hat einen einfachen *Gasometer* für Laboratoriumszwecke construirt.

Von A. Wagner (2) wurde ein selbstthätig wirkender *Regulator* zum Abdampfen oder Destilliren von Flüssigkeiten angegeben.

M. Benjamin (3) construirte ein *Wasserbad* mit constantem Niveau, eine *Bürettenklammer* und einen *Trockenschrank*. F. Korn (4) zeigt, dafs diese Apparate schon seit langer Zeit in verschiedenen Laboratorien im Gebrauche sind.

F. R. Mallet (5) hat eine *Spritzflasche* construirt, besonders geeignet für Flüssigkeiten, deren Dämpfe schädlich auf den Organismus wirken. Th. Bayley (6) hat eine gleiche schon früher beschrieben.

Ein neuer *Schüttelapparat*, wobei das Wasser als Motor dient, ist von V. Schwarzenbach (7) angegeben worden.

Ebermayer (8) fand in dem *Mousselin* einen Stoff, rasch zu *filtriren*.

J. Marzell (9) beschreibt eine neue *Filterpresse* für chemische Operationen.

Cl. Winkler (10) wendet statt der Thonpfeifenröhren an Dreiecken und Tiegelzangen *Porcellanröhren* an, die sich als sehr praktisch erwiesen.

H. Köhler (11) verbesserte den von V. Meyer (12) construirten Apparat zur Bestimmung der *Löslichkeit*.

F. A. Bonnefin, G. Kühnemann, E. Johnson, F. L. H. Danchell und L. Lots (13) geben verschiedene Apparate zum *Filtriren* von Flüssigkeiten, zur Scheidung von löslichen und unlöslichen, flüchtigen und nicht flüchtigen Stoffen, zur Reinigung des Trinkwassers u. s. w. an.

(1) J. pr. Chem. [2] **19**, 335. — (2) Zeitschr. anal. Chem. 1879, 460. — (3) Chem. News **39**, 160; **40**, 25. — (4) Chem. News **39**, 193. — (5) Chem. News **39**, 190. — (6) Chem. News **39**, 227. — (7) Zeitschr. anal. Chem. 1879, 531. — (8) Pharm. J. Trans. [3] **9**, 860. — (9) Chem. News **39**, 128. — (10) Zeitschr. anal. Chem. 1879, 259. — (11) Dingl. pol. J. **234**, 44. — (12) JB. f. 1875, 36. — (13) Dingl. pol. J. **231**, 163.

J. S. Thomson (1) beschreibt einen Apparat zur Darstellung von *ammoniakfreiem destillirtem Wasser*.

F. Fischer (2) beschreibt einen *Apparat* zur *Bestimmung* des *Sauerstoffs* in der atmosphärischen Luft, beruhend auf der Absorption desselben durch rothglühendes Kupfer.

Stock (3) hat einen einfachen Apparat construirt, um gelöste *Eisensalze* bei Abschluſs der Luft zu titriren, so daſs keine Oxydation stattfindet.

A. Weinhold (4) hat Seinen schon früher (5) beschriebenen *Quecksilberdestillirapparat* verbessert und beschreibt ihn ausführlich.

Pfaundler (6) reinigt das *Quecksilber* in einem Apparate, bei welchem dieses durch seinen eigenen Bodendruck durch Leder gepreſst wird.

R. Muencke (7) beschreibt einen einfachen *Verbrennungsofen* für die Elementaranalyse mit gesonderter Vorrichtung für Gas- und Luftregulirung.

R. A. Smith (8) hat einen *Apparat* zur Entdeckung von *Sumpfgas* und ähnlichen entzündlichen Gasen beschrieben. Derselbe besteht im Wesentlichen aus einer in einem Messinggehäuse eingeschlossenen Glasröhre, worin sich etwas Platinmohr befindet und die einen fest schlieſsenden Stempel trägt, welcher luftdicht eingedrückt werden kann. Beim Niederdrücken desselben entzündet sich das explosible Gas und läſst sich durch Funkenbildung noch 2$^1/_2$ Proc. Sumpfgas nachweisen.

Um eine *continuirliche Dialyse* erreichen zu können verfertigte E. Lebaigue (9) einen Apparat, bei welchem die Oberfläche der Membran möglichst groſs und der Wasserbedarf gering ist.

(1) Chem. News **40**, 18. — (2) Ber. 1879, 1696. — (3) Chem. News **39**, 46. — (4) Zeitschr. anal. Chem. 1879, 252. — (5) Carl's Rep. f. Exp. Phys. **9**, 69. — (6) Dingl. pol. J. **233**, 42. — (7) Dingl. pol. J. **231**, 161. — (8) Chem. News **39**, 267. — (9) Pharm. J. Trans. [3] **9**, 655.

P. Waage (1) hat mit dem *Ebullioskop* Versuche angestellt.

Einen Apparat zur *Fettbestimmung* erklärt F. Tschaplowitz (2).

In den Chemical News (3) wird ein Apparat zur Prüfung des *Petroleums* auf seine Entflammungstemperatur beschrieben.

(1) Zeitschr. anal. Chem. 1879, 417. — (2) Zeitschr. anal. Chem. 1879, 441. — (3) Chem. News 40, 304.



Technische Chemie.

Allgemeines; Metalle, Legirungen.

F. Reverdin und E. Nölting (1) berichten über die *technischen Producte* der *Pariser Weltausstellung* des Jahres 1878.

J. Schröder (2) berichtet über die Beschädigung der *Vegetation* durch saure *Gase* der Fabriken. Unter diesen sind es hauptsächlich *schweflige Säure* und *Chlorwasserstoffsäure.* Dieselben (vorzüglich erstere) zerstören das Chlorophyll der Pflanzen und zwar namentlich bei Gegenwart von Licht, Wärme und Feuchtigkeit; Blätter von Laubholz werden durch schweflige Säure fleckig, durch Chlorwasserstoffsäure zerfressen; diejenigen von Nadelhölzern werden von beiden Säuren geröthet; endlich zeigen die den Dämpfen der letzteren ausgesetzten Pflanzen einen erhöhten Schwefel-, beziehungsweise Chlorgehalt, wodurch die Beschädigung analytisch nachgewiesen werden kann. Unter den Laubhölzern ist die Eiche am wenigsten, die Rothbuche am meisten empfindlich gegen Säuredämpfe, unter den Nadelhölzern ist die Kiefer am widerstandsfähigsten und die Tanne am empfindlichsten.

(1) Arch. ph. nat. [3] **1**, 542, **2**, 83. — (2) Landw. Vers.-Stat. **24**, 392.

L. Gruner (1) hat die früher (2) veröffentlichten Untersuchungen über *metallurgische Processe* in einer ausführlichen Abhandlung vereinigt. Er giebt verschiedene Analysen der *kohlenstoffhaltigen Ablagerungen* in Hochöfen sowie der schuppigen Massen *(Gaarschaum)*, welche letztere sich reich an Kohlenstoff und Silicium sowie auch Phosphor und Schwefel erweisen. — Auch über den *Entphosphorungsprocefs* verbreitet Er sich, ohne indefs wesentlich Neues zu bringen (3).

J. Hollway (4) empfiehlt einen neuen *metallurgischen Procefs*, namentlich für die Behandlung von *Pyriten*, welcher auf eine rapide Oxydation durch Einblasen von Luft zurückkommt. Man erhält auf diese Weise (nach Hinzufügung von Sand) eine Schlacke von 2 FeO, SiO_2, einen Regulus von Sulfiden namentlich des *Eisens* (wenig) und *Kupfers* (viel), ein Sublimat, hauptsächlich aus *Bleisulfat*, *Zinkoxyd* und *Schwefel* bestehend und endlich gasförmige Producte, die vorzugsweise schweflige Säure und Stickstoff enthalten. — Auch L. Simonin (5) berichtet über denselben Gegenstand.

Lan (6) verbreitet sich über die *Metallurgie* auf der Pariser Ausstellung von 1878.

T. E. Edison (7) hat constatirt, dafs *Platindrähte*, welche an der Luft mittelst eines elektrischen Stroms geglüht rissig werden, im Vacuum allmählich zur höchsten Gluth gebracht im Gegentheil fest und hart wie Stahl und homogen wie Glas werden. Nicht nur Platin zeigt diese Eigenschaft beim Erhitzen im Vacuum, wodurch es besonders zu Polen des *elektrischen Lichts* geeignet wird, sondern auch andere Metalle erhalten dadurch ähnliche Vorzüge. *Eisen* wird zu *Stahl* und dieser wird sodann decarbonisirt. Auch *Nickel* läfst sich dadurch härten.

(1) Ann. min. [7] **15**, 108. — (2) JB. f. 1876, 1060; f. 1873, 1006; f. 1871, 266. — (3) Vgl. den Procefs von Thomas und Gilchrist, diesen JB. S. 1093. — (4) Chem. News **40**, 13, 219; siehe auch daselbst **39**, 217. — (5) Compt. rend. **88**, 586. — (6) Ann. min. [7] **15**, 529. — (7) Chem. News **40**, 152.

R. Bender (1) hat zwei *Metallcompositionen* untersucht, welche in der *Zahnheilkunde* Anwendung finden :

	Proc. Zinn	Silber	Kupfer	Gold	Summe
1)	91,630	3,820	4,400	—	99,850
2)	36,780	48,320	—	14,720	99,820.

A. Terreil (2) theilt Analysen von *Metallcompositionen* mit, welche von peruanischen Sculpturen herrührten. Es bestanden dieselben aus Silber (17,27 bis 77,04 Proc.) und Kupfer (7,06 bis 79,03 Proc.), oder Kupfer (65,90 Proc.) und Zink (32,04 Proc.). Eine der Barren bestand fast ausschliefslich aus Kupfer (94,39 Proc.) mit Metalloïden und etwas Sand.

V. Deshayes (3) veröffentlicht eine gröfsere Abhandlung über die Beziehungen, welche zwischen der chemischen *Zusammensetzung* und den mechanischen Eigenschaften des *Eisens* bestehen. Er kommt zum Schlufs zu folgenden Resultaten : *Kohlenstoff* macht das Eisen fest und elastisch; beträgt der Gehalt desselben indefs mehr als 0,5 Proc., so vermindert er den Widerstand gegen Bruch. — Das *Mangan* macht ähnlich dem Kohlenstoff das Eisen fest und elastisch, sowie dehnbar und contractil. — *Silicium* macht das Eisen hart, vermindert aber die Dehnbarkeit in geringem Mafse. — *Schwefel* macht das Eisen äufserlich schmutzig und vermindert die Zerbrechlichkeit und die Dehnbarkeit, während *Phosphor* das Eisen spröde macht, ohne Härte zu geben. Ist neben Phosphor zugleich Kohlenstoff vorhanden, so erhält man zwar ein elastisches, aber wenig oberhalb der Elasticitätsgrenze weich und zerbrechlich werdendes Eisen. — *Chrom* endlich wirkt noch energischer als Mangan, indem es zugleich die Dehnbarkeit ein wenig vermindert.

C. Thost (4) empfiehlt zum raschen Härten von *Schmiedeeisen* auf den glühenden Gegenständen eine Mischung von 9 Thl. Blutlaugensalz und 1 Thl. gereinigte Potasche zum Flufs zu

(1) Arch. Pharm. [3] **14**, 403. — (2) Bull. soc. chim. [2] **31**, 151. — (3) Ann. min. [7] **15**, 326; Bull. soc. chim. [2] **31**, 166, 205. — (4) Chem. Centr. 1879, 543.

bringen und einige Zeit darin zu erhalten (5 bis 10 oder für größere Gegenstände 20 bis 30 Minuten). Man löscht sodann die Geräthe mit Wasser und bürstet sie endlich mit feinem Sande ab.

L. M. Stoffel (1) berichtet über einen von Dodet angegebenen Procefs der *Inoxydation* des *Eisens*, welcher dem des Ueberziehens mit *Platin* vermittelst einer Lösung des letzteren vorangeht. Hiernach überzieht man das Eisen mit einer Mischung bestehend aus Bleiborat, Kupferoxyd und Terpentinöl entweder mit Hülfe eines Bades oder einer Bürste und erhitzt es sodann in einem Ofen auf 500 bis 700° F. Man kann auch die Gegenstände emailliren mit einer Mischung von Bleiborat, Bleioxyd und Lavendelöl durch directes Auftragen, obschon weniger vortheilhaft. Zur Platinisirung oder auch Vergoldung werden ätherische (wohl alkoholische?), mit ätherischen Oelen versetzte Lösungen der Chloride auf die vorbereiteten Gegenstände verrieben, welche sodann bei 350 bis 400° F. zu trocknen sind. Dieselben sollen durch diesen Procefs von sehr schönem Ansehen und grofser Dauerhaftigkeit werden.

G. R. Tweedie (2) erzielt auf folgende Weise einen Ueberzug von magnetischem *Eisenoxydoxydul* Fe_3O_4 auf *Eisen*. Die Gegenstände werden erhitzt und sodann mit Feuergasen, die mit Luft gemischt wurden, behandelt; hierdurch wird neben Eisenoxyduloxyd auch rothes Eisenoxyd auf dem Eisen gebildet und um auch das letztere in Fe_3O_4 zu verwandeln, leitet man nun kurze Zeit einen Strom von Kohlenoxyd (gebildet durch sorgfältige Regulirung des Luftstroms aus den Feuergasen) über die Massen, wodurch sogleich hartes und homogenes Eisenoxydoxydul aus dem Oxyd nach der Gleichung: $3 Fe_2O_3 + CO = 2 Fe_3O_4 + CO_2$ sich bildet. Die so überzogenen eisernen Gegenstände sind sehr widerstandsfähig gegen Luft.

(1) Monit. scientif. [3] 9, 1099. — (2) Chem. News 39, 212.

Barff (1) berichtet Weiteres (2) über die Bildung von *Eisenoxydoxydul* auf *Eisen* mittelst überhitztem Wasserdampf. Er hält die Temperatur von 1500° F. als die zweckmäſsigste für den Proceſs. — J. E. Spencer (3) macht dazu eine Bemerkung.

A. E. Arnold (4) veröffentlicht Analysen von *antikem Eisen,* natürlichem und künstlichem, welches sich durch einen nur kleinen Gehalt an Phosphor (0,04 bis 0,3 Proc.) auszeichnet,

F. C. G. Müller (5) hat die im *Guſsstahl* eingeschlossenen *Gase* mittelst Anbohren von Stäben unter Wasser und Ueberfüllen des im Bohrloch angesammelten Gases in eine kleine Flasche gewonnen und untersucht. Dieselben bestanden der Hauptsache nach aus Wasserstoff, vermischt mit 10 bis 30 Proc. Stickstoff. *Kohlenoxyd* fand sich entweder gar nicht, oder zu 0,7 bis 2,5 Proc. höchstens vor. Die Gasmenge betrug 25 bis 60 Proc. des Metallvolums und war der Gasdruck in den Poren etwa 8 atm. Diese Untersuchungen zeigen, daſs die Vermuthung, die im Roheisen eingeschlossenen Gase seien Kohlenoxyd, irrthümlich Verbreitung gefunden hat.

P. Trasenster (6) hat einen wesentlich geschichtlichen Aufsatz über die *Entphosphorung des Roheisens* (7) verfaſst.

S. G. Thomas und P. C. Gilchrist (8) bedienen sich zur *Entphosphorung* des *Roheisens* und Entfernung des *Siliciums* aus demselben einer Methode, wonach sie das Eisen in einem mit Dolomit und Rotheisenstein ausgefütterten Behälter (Bessemer Birne) der Einwirkung eines stark gepreſsten Windstromes aussetzen. Statt der gewöhnlichen Ausfütterung der Bessemer Birne mit Quarzsand bewirken Sie dieselbe durch das dolomitartige Material (7 Proc. SiO_2, 3,5 Proc. $Al_2O_3 + Fe_2O_3$ und 88 Proc. $CaCO_3 + MgCO_3$), welches gemahlen, gebrannt und zu keil-

(1) Monit. scientif. [3] **9**, 1088. — (2) JB. f. 1877, 1115. — (3) Chem. News **40**, 189. — (4) Chem. News **40**, 138. — (5) Ber. 1879, 93. — (6) Chem. Centr. 1879, 699, 714. — (7) Siehe Thomas und Gilchrist, diesen JB. S. 1093. — (8) Chem. News **39**, 219; **40**, 251; siehe auch Head, Dingl. pol. J. **232**, 451.

förmigen Ziegeln geformt in die Birne eingemauert wird. In die so vorbereitete Birne wird Dolomit und Rotheisenstein in Stücken eingeworfen, das geschmolzene Eisen hinzugefügt, nach 10 Minuten langem Blasen bei einer Pressung von 755 mm eine weitere Menge Dolomit und Rotheisenstein hinzugegeben, nochmals 15 Minuten lang geblasen, Spiegeleisen hinzugefügt und endlich noch 6 Minuten lang der Gebläseluft ausgesetzt. Durch die hinzugefügten Basen wird die Bindung sämmtlicher Kieselsäure und $^4/_5$ des Phosphors an dieselben innerhalb einer halben Stunde bewirkt. — In einem Aufsatz : Neuerungen in der Eisenerzeugung (1) wird dieser Procefs in seinen Erfolgen berücksichtigt. — Ein ähnliches Verfahren hat A. Krupp (2) beschrieben.

A. Tamm (3) hat die dem *Bessemer* Converter entströmenden *Gase* untersucht :

Nummer der Proben	Operationsdauer in Minuten	Zeit nach dem Operationsbeginn in Minuten	In 100 Gasgewichtseinheiten sind : Sauerstoff	Kohlensäure	Kohlenoxyd	Wasserstoff	Stickstoff	Von 100 Gasgewichtseinheiten eingeblasener Luft : War Sauerstoff in Form von Luft und Wasser eingeführt	Wiedergefunden in den abweichenden Gasen C	O	Hatte die Schlacke Sauerstoff aufgenommen	Hatte die Schlacke Sauerstoff abgegeben	Kohlenstoffgehalt des Productes von dem Manganzusatze
1519 a	6	$1^3/_4$—$2^3/_4$	0,00	11,04	28,70	0,08	65,18	23,95	15,52	25,42	—	1,47	0,25
„ b	6	5 —$5^3/_4$	0,39	6,44	25,49	0,09	67,59	24,01	14,41	22,32	1,69	—	0.25
1521 a	$7^1/_4$	2 —3	0,00	9,93	26,18	0,07	63,82	23,87	16,76	26,70	—	2,83	0,06
„ b	$7^1/_4$	$3^1/_4$—$4^1/_4$	0,00	7,67	27,68	0,09	64,56	24,04	16,60	25,45	—	1,41	0,06
1522	6	3 —4	0,00	8,52	26,55	0,05	64,88	23,67	16,22	25,30	—	1,68	—
1523	$6^1/_2$	$5^1/_4$—6	0,00	5,00	26,50	0,07	68,43	23,82	14,28	21,08	2,74	—	0,06
1524 a	$5^1/_2$	$2^3/_4$—$3^3/_4$	0,14	7,54	28,51	0,12	63,69	24,35	17,21	26,43	—	2,08	0,06
„ b	$5^1/_2$	$4^1/_4$—$5^1/_4$	0,20	5,59	22,88	0,05	71,28	23,62	12,21	20,13	3,49	—	0,06

(1) Dingl. pol. J. 233, 47; 234, 308, 398. — (2) Dingl. p. J. 233, 42. — (3) Chem. Centr. 1879, 712.

F. C. G. Müller (1) theilt einige Untersuchungen über den deutschen *Bessemerprocefs* mit.

Versuche von Th. Drown (2) haben ergeben, dafs kohlens. Alkalien (Natriumcarbonat) im Stande sind, *Kohlenstoff* sowohl als auch *Silicium* und *Phosphor* bei der Temperatur eines Winderhitzungsapparats aus dem *Roheisen* auszuziehen.

E. v. Köppen (3) bespricht die Veränderungen, welche das *Spiegeleisen* beim Umschmelzen im Cupolofen erfährt, woraus Folgendes hervorgeht. Der Siliciumgehalt nimmt in geringer Weise von 0,12 bis 0,66 Proc. und ebenfalls der Kohlenstoffgehalt von 0,04 bis 0,34 Proc. zu, letzterer als Kohlenstoff im gebundenen Zustande; dagegen nimmt der Mangangehalt bedeutend ab und zwar zu 2,90 bis 5,85 Proc., was $^1/_5$ bis $^1/_3$ des Gesammtmangangehalts im Spiegeleisen entspricht. Aufserdem nimmt der Phosphorgehalt um etwa 0,0368 Proc. zu und es ist endlich eine Aufnahme von Schwefel um 0,0043 Proc. des völlig schwefelfreien Spiegeleisens zu constatiren. Die physikalischen Veränderungen des letzteren beim Umschmelzen sind : Abnahme des spec. Gewichts und der Härte, Verschwinden des Glanzes, Aenderung der Farbe, Annahme einer strahligen Textur und Vergröfserung der Cohäsion. Hiernach verdient das Umschmelzen im Cupolofen den Vorzug vor dem Flammenprocefs.

Nach E. Vanderheyn (4) läfst sich durch Hinzufügung von Natriumcarbonat in Pulverform beim Puddeln zum *Eisen*, sobald es zu körnen beginnt, ein besseres Product erzielen. Das Salz nimmt hauptsächlich Silicium auf neben Phosphor und Schwefel und wird zweckmäfsig in der $2^1/_2$ fachen Menge des Siliciumgehaltes zugesetzt.

S. Kern (5) hat constatirt, dafs bei der Einwirkung von *Seewasser* auf *Eisen*- und *Stahl*platten letztere weniger als jene an Gewicht verlieren. Demzufolge scheint für Schiffsbekleidungen Stahl geeigneter als Eisen zu sein.

(1) Ber. 1879, 82. — (2) Dingl. pol. J. **231**, 544. — (3) Dingl. pol. J. **232**, 53. — (4) Dingl. pol. J. **231**, 92. — (5) Chem. News **39**, 85.

H. S. Bell (1) hat einen Vortrag über *Stahl*bereitung gehalten.

A. H. Allen (2) hat in *Stahl*sorten das Vorkommen von *Stickstoff* (3) erwiesen. Entweder wurde so verfahren, dafs der letztere mittelst Auflösen des Stahls in Chlorwasserstoffsäure unter Ausschlufs des atmosphärischen Stickstoffs als Ammoniak entwich, oder dafs Wasserdampf über das glühende Metall, nachdem gleichfalls der Stickstoff der Luft vertrieben war, geleitet wurde. Auch in diesem Fall entstand Ammoniak, welches in Salzsäure aufgefangen und mit dem Nefsler'schen Reagens nachgewiesen werden konnte.

C. Fromme (4) kommt in den Versuchen über das *Härten* des *Stahls* zu folgenden Schlüssen. Beim Härten erfolgt eine Abnahme des spec. Gewichts, somit eine Zunahme des Volums. Letzteres nimmt durch das Anlassen wieder ab, so zwar, dafs wenn die Anlafsfarbe gelb ist, die Abnahme bis auf die Hälfte der früheren Vergröfserung reducirt ist und zwar gilt dieses Gesetz in aller Strenge für Stäbe jeder Dicke; ist die Oxydationsfarbe „blau“ erreicht, so ist im Allgemeinen die Volumabnahme $^1/_5$ der früheren; erst wenn die Graufärbung beim Anlassen eingetreten, haben die Stäbe das vor der Härtung (im rohen Zustande) vorhandene Volum und spec. Gewicht wieder angenommen. Der Zustand „grau“ ist aber nicht in Folge dessen dem rohen Zustande gleich zu setzen, da ein grauer Stab viel mehr permanenten Magnetismus aufnimmt als ein roher. Unterwirft man schliefslich die Stäbe nach dem Anlassen einer starken Glühhitze und läfst sie langsam erkalten, so nimmt das Volum wieder zu (um $^1/_6$ der Zunahme durch Ablöschen des rohen Stabes), mithin das spec. Gewicht ab.

Nach Untersuchungen von G. H. Debrunner (5) existirt der *Kohlenstoff* des *Stahls* nicht blofs als Graphit und gebunden,

(1) Chem. News **40**, 102. — (2) Chem. News **40**, 135. — (3) Vgl. JB. f. 1878, 997; Monit. scientif. [3] **9**, 1221. — (4) Ann. Phys. [2] **8**, 352; Phil. Mag. [5] **8**, 421. — (5) Dingl. pol. J. **231**, 475; Chem. Centr. 1879, 717.

sondern auch als halbgebunden. Zu dieser Annahme hat Ihn das Verhalten von *Schweifsstahl* gegen Salpetersäure (1,2 spec. Gewicht) geführt, wodurch ein schwarzes Pulver sich abscheidet, das indefs, entgegengesetzt dem Verhalten von Graphit, sich beim Erhitzen der Flüssigkeit völlig löst. Diese Thatsache läfst sich vortheilhaft benutzen, um die verschiedenen Stahlsorten von einander zu unterscheiden.

S. Kern (1) giebt die Analyse eines *Manganstahls,* welcher 1,5 Proc. Mangan und 0,27 Proc. Phosphor enthielt; derselbe war bei der Benutzung auf einmal auseinandergebrochen, ohne dafs eine directe äufsere Veranlassung vorlag. Er warnt daher vor der Anwendung eines solchen reich manganhaltigen Stahls.

R. Kayser (2) nimmt auf folgende Weise eine *Vernickelung* von *Metallen* durch Ansieden vor. Man bereitet sich einen Weifssud mittelst granulirten bleifreien Zinns und kalkfreien Wassers, erhitzt zum Sieden und fügt eine geringe Menge reinen Nickeloxyds hinzu. In diesen Sud, welcher Nickel in Lösung enthält, bringt man die Gegenstände (von Kupfer oder Messing), welche dadurch sofort den Ueberzug von Nickel erhalten. Bringt man an Stelle von Nickeloxyd kohlens. oder weins. *Kobalt*oxydul, so erhalten die eingelegten Metalle einen eben so guten Kobaltüberzug.

Th. Fleitmann (3) hat, geleitet von der Vermuthung, dafs geschmolzenes *Kobalt* sowohl als *Nickel* ihre Härte einem Gehalt an Kohlenoxyd verdanken, durch Zusatz von $^1/_8$ Proc. Magnesium mittelst Gufs die Metalle in einen walz- und hämmerbaren Zustand gebracht. Nickel behält auch in der Kälte seine Dehnbarkeit, während Kobalt nach dem Erkalten eine grofse Härte annimmt. Beide Metalle lassen sich dadurch mit *Eisen* ausgezeichnet zusammenschweifsen und sehr dünn auswalzen; sie nehmen auch eine äufserst hohe Politur an und zwar übertrifft das Kobalt an Glanz das Nickel.

Landsberg (4) empfiehlt zur *Zink*gewinnung aus Blende,

(1) Chem. News **39**, 118. — (2) Chem. Centr. 1879, 656. — (3) Ber. 1879, 454. — (4) Chem. Centr. 1879, 302.

namentlich um das massenhafte Auftreten von schwefliger Säure dabei zu vermeiden, die halbgeröstete Blende mit Kalk und Kohle in der Muffel zu reduciren und den Rückstand von Schwefelcalcium mit Chlormagnesium und Wasser zu zersetzen ($CaS + MgCl_2 + H_2O = CaCl_2 + MgO + H_2S$) (1). Der entweichende Schwefelwasserstoff wird mit der beim Röstprocefs gewonnenen schwefligen Säure zusammengebracht (2), wodurch sich nur Schwefel abscheidet ($2H_2S + SO_2 = 3S + 2H_2O$), da die Bildung von Polythionsäuren bei Gegenwart der Chlorcalcium- und Chlormagnesiumlaugen vermieden wird.

Puscher (3) *schwärzt* auf folgende Weise Gegenstände von *Zink*. Das mit Chlorwasserstoffsäure gereinigte Metall legt man einige Augenblicke in eine Lösung von gleichen Thl. Kaliumchlorat und Kupfersulfat in 36 Thl. Wasser. Nun wäscht man die sammetartig-schwarz überzogenen Gegenstände mit Wasser ab, senkt sie in eine verdünnte Lösung von Asphalt in Benzol, läfst abtropfen und reibt sie mit Baumwolle trocken und glänzend.

A. French (4) giebt folgende Analysen des *Bleirauchs* (5):

I.	Proc.	II.	Proc.
Bleioxyd	44,80	Bleioxyd	68,55
Zinkoxyd	4,80	Bleisulfid	2,25
Wismuth- u. Kupferoxyd	1,52	Zinkoxyd	1,80
Eisenoxyd	Spur	Kalk	2,63
Thonerde	10,00	Thonerde	5,40
Arsen- u. Antimonoxyd	3,03	Schwefelsäureanhydrid	16,84
Schwefelsäureanhydrid	28,81	Unlösliche Silicate	2,25
Unlösliche Silicate	9,00		99,52.
	101,96		

Zugleich macht Er mehrere Vorschläge zur Condensation des Rauchs (mittelst Kammern, Coaks, Wasser u. s. w.).

R. Weber (6) hat Versuche über das Verhalten der *Zinn-*

(1) Stingl und Morawski, dieser JB. S. 1110. — (2) Vgl. Schaffner, JB. f. 1868, 924. — (3) Monit. scientif. [3] 9, 311 nach dem Jahresbericht des physikalischen Vereins zu Frankfurt. — (4) Chem. News 29, 163. — (5) Vgl. JB. f. 1871, 983. — (6) Dingl. pol. J. 212, 153 u. 264.

bleilegirungen mit und ohne Antimon gegen Essig angestellt, wodurch sich ergab, dafs mit erhöhtem Zinngehalt die Widerstandsfähigkeit der Legirung zunimmt und verhalten sich die mit 4 Proc. Antimon versetzten Legirungen nicht wesentlich anders. Legirungen von 10 Proc. Bleigehalt können als gefahrlos für die Gesundheit betrachtet werden, während solche mit 20 bis 25 Proc. unbedingt als gesundheitsgefährlich gelten müssen.

W. D. Walbridge (1) hat ein dem Verfahren von Keith (2) fast gleiches zur Wiedergewinnung des *Zinns* aus Weifsblechabfällen sich patentiren lassen. Als alkalische Flüssigkeit verwendet Er eine Lösung von 3 kg Natron, 1 kg Natriumnitrat und 7 l Wasser, oder 3 kg Kali, 1 kg Kaliumnitrat und 7 l Wasser, oder 0,2 kg Kali, 2 kg Kochsalz und 7 l Wasser.

Die von Hampe (3) und Lismann (4) ausgeführte Raffination des *Kupfers* durch Phosphor findet durch C. Röfsler (5) eine günstige Besprechung. Bei dem Procefs bildet sich phosphors. Kupferoxydul $Cu_2(PO_3)_2$.

A. G. Phillips (6) mischt zur *Silber*extraction aus Kupferniederschlägen von Kupfererzen dieselben mit Kochsalz und Soda, rührt sie mit Wasser zu einem Teig an, trocknet und röstet. Das dabei erhaltene Chlorsilber läfst sich durch heifse Kochsalzlösung auslaugen.

F. P. Venable (7) veröffentlicht die Analyse einer sogenannten *Wolframlegirung*; sie bestand aus :

Cu	86,51	Proc.
Sn	9,04	„
Zn	3,47	„
Fe	0,26	„
W	0,23	„
	99,51.	

Wolfram war hiernach kaum darin enthalten.

(1) Dingl. pol. J. **231**, 284. — (2) JB. f. 1878, 1111. — (3) JB. f. 1876, 1071. — (4) JB. f. 1878, 1109. — (5) Dingl. pol. J. **233**, 48. — (6) Chem. Centr. 1879, 352. — (7) Chem. News **40**, 187.

A. Patera (1) macht Angaben über die Gewinnung des *Vanadins* aus den *Uranerzen* in Joachimsthal. Hiernach werden diese nach dem Rösten mit Kalk und Auslaugen durch verdünnte Schwefelsäure mit Eisenchlorid versetzt und mit Soda gefällt; die (aus einer uranhaltigen Lösung) Fällung wird mit Soda und Salpeter geröstet, mit heifsem Wasser ausgelaugt, die Lauge mit Gerbsäure versetzt, durch Salzsäure schwach angesäuert und ihr so lange Gerbsäure hinzugefügt, als noch ein blauer Niederschlag entsteht. Diesen röstet man vorsichtig und laugt ihn mit Wasser aus, wodurch ein Rückstand von Vanadinsäure, Wolframsäure und Kieselsäure und eine Lösung von arsens., vanadins., molybdäns. und wolframs. Natrium entsteht. Aus letzterer kann nach Hinzufügen von schwefliger Säure durch Schwefelwasserstoff Arsen und Molybdän gefällt, das tiefblaue Filtrat zur Abscheidung der Wolframsäure und Kieselsäure mit Schwefelsäure zur Trockne verdampft und nun die Masse nach dem Wiederauflösen mit Natron neutralisirt und mit Chlorgas zur Oxydation des Vanadinoxyds behandelt werden. Man erwärmt darauf zur Entfernung des Chlorgases, digerirt mit Ammoniak bis nahezu Entfärbung der rothen Lösung eingetreten und fällt durch Hineinstellen eines so grofsen Stücks Salmiak, dafs dasselbe nicht völlig gelöst wird, *vanadins. Ammoniak* aus. Dasselbe wird mit Salmiaklösung und später Weingeist ausgewaschen.

R. Böttger (2) verwendet zu *galvanischem Platiniren von Metallen* eine Lösung von frisch gefälltem, gut ausgewaschenem Platinsalmiak und citronens. Natron in Wasser. Es führt dieselbe bei ihrer Zerlegung durch zwei starke Bunsen'sche Elemente zu einem glänzenden, vollkommen homogenen, nicht abblätterndem Niederschlag von reinstem Platin.

Für die technische Reindarstellung des *Platins* schmilzt G. Matthey (3) das käufliche Metall mit dem sechsfachen seines Gewichts Blei zusammen und zieht sodann die granulirte Legirung mit verdünnter Salpetersäure (1 zu 8 Vol.) aus, welche

(1) Dingl. pol. J. **211**, 556. — (2) Dingl. pol. J. **212**, 394. — (3) Lond. R. Soc. Proc. **22**, 463; Chem. News **29**, 175.

aufser dem gröfsten Theil des Bleies Kupfer, sowie Palladium und Rhodium auflöst. Der noch bleihaltige Rückstand, welcher in Form eines schwarzen Pulvers verbleibt, wird nun völlig in schwachem Königswasser, welches *Iridium* zurückläfst, aufgenommen, die Lösung verdampft, das Blei mit Schwefelsäure ausgefällt, das Filtrat mit überschüssigem Salmiak unter Hinzufügung von Chlornatrium versetzt, auf 80° erhitzt und einige Tage hingestellt. Enthält die über der kommenden Fällung stehende Flüssigkeit Rhodium, so ist sie rosa gefärbt. Das Präcipitat wird anfänglich mit einer gesättigten Lösung von Chlorammonium und sodann mit sehr verdünnter Salzsäure gewaschen. Um in diesem Niederschlag, welcher *Rhodium* enthalten kann, dieses vom Platin zu trennen, mischt man ihn trocken mit Kaliumdisulfat und etwas Ammoniumdisulfat und erhitzt ihn allmählich zu einer dunklen Rothgluth in einem Platingefäfs, auf dem ein gläserner Trichter sitzt. Hierdurch wird das Platin zu Schwamm reducirt, während das Rhodium im löslichen Zustand als *Disulfat* verbleibt, das durch kochendes Wasser ausgezogen werden kann. — Aehnlich bewirkt man nach Demselben die Reindarstellung des *Iridiums*, welches nach Obigem im unreinen Zustande vom Platin getrennt wurde. Auch dieses schmilzt man mit Blei (dem zehnfachen seines Gewichts) zusammen, erhält das Gemisch einige Stunden lang im Flufs, zieht mit Salpetersäure aus, löst den Rückstand in Königswasser mittelst längerer Digestion, schmilzt das danach zu erhaltene eisen-, rhodium- und rutheniumhaltige Chlorid mit Kaliumdisulfat, wodurch nach Obigem das Rhodium sich entfernen läfst, und sodann mit 10 Thl. Kalihydrat und 3 Thl. Salpeter in einem goldenen Tiegel. Nach der völligen Oxydation des Eisens läfst man erkalten und zieht mit Wasser das *Kaliumruthenat* zum gröfsten Theil aus, während mit Eisenoxyd das *Kaliumiridiat* fast ganz zurückbleibt, namentlich dann, wenn die Lösung schwach alkalisch bleibt. Man wäscht den Niederschlag (blaues Pulver) mit kali- und natriumhypochlorit-haltigem Wasser aus, mischt ihn mit einer starken Lösung von unterchlorigs. Natrium, läfst einige Zeit damit stehen und erhitzt sodann in einem De-

stillationsgefäßs zum Kochen, bis das Destillat salzsäurehaltigen schwachen Alkohol nicht mehr roth färbt (Anzeichen von Ruthenium). Diese Operation wird nöthigenfalls bis zum völligen Verschwinden von Ruthenium wiederholt und kann das erhaltene blaue Pulver von Iridiumoxyd zur Reinigung wieder in Königswasser und nach dem Verdampfen der Lösung in Wasser aufgelöst werden. Die letztere Lösung wird dann abermals mit einem Gemisch von Natronlauge und unterchlorigs. Natrium gefällt. Das derart gewonnene, nur noch Eisen enthaltende *Iridiumoxyd* läfst sich in einer Röhre von Porcellan oder Glas mittelst eines Gasgemisches aus Kohlensäure und Kohlenoxyd (aus Oxalsäure entbunden) reduciren, welches auf das Eisenoxyd nicht wirkt; man schmilzt es sodann mit Kaliumdisulfat zusammen, wäscht die Schmelze anfangs mit Wasser (zur Entfernung des Eisens und der Spuren von Rhodium), sodann mit Chlorwasser (zur Entfernung der Spuren von Gold) und endlich mit Flufssäure aus, welche Kieselsäure wegnimmt, die während der Operation aus den Alkalien etwa hinzugekommen ist. — Das reine geschmolzene Iridium besitzt das spec. Gewicht 22,38. — Derselbe berichtet endlich über *Iridium-Platin*legirungen, welche von ausgezeichneter Festigkeit, fast Unzerstörbarkeit und sehr elastisch sind und eine sehr schöne Oberflächenbeschaffenheit besitzen. Zweckmäfsig dürfen sie nicht weniger als 20 Proc. Iridium enthalten; eine Legirung mit 19 Proc. Iridium besafs die Dichte 21,614 und den Elasticitätscoëfficienten 22,2.

Metalloïde; Säuren; Oxyde; Salze.

C. Bohlig (1) vertheidigt Sein (2) Verfahren der Reinigung von *Kesselspeisewasser* gegenüber der in der Technik verbreiteten Ansicht, wonach das auf die Weise in den Kessel ge-

(1) Chem. Ind. 1879, 42. — (2) JB. f. 1877, 1135.

langende Chlormagnesium durch Dissociation Corrosion herbeiführe. Er hat sich durch eine Reihe von Versuchen von der stets vorhandenen schwachen *Alkalinität* (mittelst schwach angesäuerter (gelber) Rothholztinctur, welche durch die geringste Spur Alkali deutlich violett wird) des Wassers überzeugt und nachgewiesen, dafs durch Destillation der Lösungen von Chlormagnesium und Chlornatrium (bei Gegenwart von Magnesiumsalz) immer nur neutrale und chlorfreie Destillate erhalten wurden.

W. F. K. Stock (1) giebt eine Anleitung zur Analyse von *Kesselspeisewasser*, welche letztere im Wesentlichen sich von gewöhnlichen Wasseranalysen nicht unterscheidet; zugleich kennzeichnet Er die Eigenschaften eines guten Kesselwassers.

Mittel, zum Theil nutzlose, zur Verhütung von *Kesselsteinbildung* (2) bringt das polytechnische Journal in gröfserer Anzahl.

A. Smetham (3) giebt folgende Analyse eines *Kesselsteins:*

Eisenoxyd	24,72
Bleioxyd	8,41
Zinkoxyd	44,39
Kalk	0,99
Magnesia	0,77
Schwefelsäure	1,22
Kohlensäure	3,34
In Königswasser unlöslich	5,60
Nicht bestimmt (org. Substanz u. s. w.)	10,56
	100,00.

Der hohe Gehalt an *Zink* kam aus dem verzinkten Eisenblech des Kessels und das *Blei* wahrscheinlich aus den Bleiröhren der Wasserleitung.

J. Post (4) hat durch Untersuchung des sogenannten *Weldon-Schlammes*, dem Weldon (5) die Formel MnO_2CaO

(1) Chem. News **39**, 5. — (2) Dingl. pol. J. **231**, 58. — (3) Chem. News **39**, 236. — (4) Ber. 1879, 1454. — (5) Siehe die JB. f. 1869, 1031 angeführte Abhandlung.

resp. $(MnO_2)_2Ca$ gegeben, dargethan, dafs weder diese noch eine analoge, früher unter anderen $[(MnO_2)_5MnO,(MnO_2)_5K_2O]$ von Gorgeu (1) aufgestellte $(MnO_2)_5CaO$ der Zusammensetzung desselben entspreche. Im Gegentheil stellte es sich heraus, dafs der „*Weldon-Schlamm*“ ein Gemisch von Mangandioxyden resp. Mangandioxydhydraten mit kleinen Mengen von Calcium- und Alkaliverbindungen (wahrscheinlich Carbonaten) ist.

Derselbe (2) bewies durch Versuche im Kleinen, dafs die *Braunstein*regeneration aus dem Weldonschlamm offenbar mittelst Hindurchpressen von Luft keine grofsen Erfolge hat, da sich hierbei nur die Stellen des Schlammes oxydirten, die dabei längere Zeit mit der Luft in Berührung waren. Es empfiehlt sich zu dem Ende vielmehr, die Masse durch fortwährendes Schlagen und Rühren zu bewegen; ein Ueberschufs an Alkali oder auch an Kalk erhöht die Ausbeute dabei bedeutend, indefs ist Alkali zu dem Procefs geeigneter als Kalk. Bei Zusatz von 1 Mol. Alkali konnten durch sorgfältiges Peitschen innerhalb einer Stunde bis 69,15 Proc. *Mangansuperoxyd* aus dem Manganoxydulschlamm regenerirt werden.

H. S. Wellcome (3) bringt einen Aufsatz über die Production von *Brom* in den Vereinigten Staaten.

Aus einer Mittheilung von G. Langbein (4) über *Jodfabrikation* in Südamerika ist zu entnehmen, dafs die Mutterlaugen des Peruanischen *Salpeters* entweder ohne vorhergehende Concentration mit Natriumsulfit versetzt werden zur Abscheidung des Jods, welches dann in üblicher Weise gereinigt wird; oder es werden die Laugen mit Natriumsulfit oder -disulfit bis zur Bildung von Jodwasserstoff versetzt und durch Kupferlösung ausgefällt; oder endlich man destillirt das Jod nach der Concentration der Laugen und Versetzen mit Natriumdisulfit aus angesäuerter Lösung.

B. Wetzig (5) liefert einen Aufsatz über *Jodindustrie*. Er empfiehlt die Einäscherung der Algen in Schachtöfen nach

(1) JB. f. 1862, 15[illegible] — (2) Ber. 1879, 1537. — (3) Monit. scientif. [3] 9, [illegible] — (4) Dingl. [illegible] 34, 575. — (5) Dingl. pol. J. 234, 216.

vorangegangener Gährung und Fäulnifs und Ausfällung des Jods mittelst Kaliumchlorat.

E. Schering (1) empfiehlt für die technische Darstellung des *Jodkaliums* die Methode der Zersetzung von Eisenjodürjodid mittelst kohlens. Kaliums.

A. Gawalovski (2) empfiehlt zur Aufarbeitung des „Satzpulvers“ der *Blutlaugensalz*fabriken, dasselbe zunächst mit Wasser aufzuweichen und abzupressen (wodurch das darin enthaltene Ferrocyankalium in Lösung geht), den Rückstand von Neuem mit Salzsäure aufzuweichen und abzupressen (zur Gewinnung der darin enthaltenen Eisenzalze) und die beiden Auszüge zusammenzumischen. Das gefällte *Berlinerblau* wird abgeprefst und in die handelsübliche Form gebracht.

J. L. Smith (3) hat mit Hülfe von Aether oder Petroleum aus *Gufseisen* schwefelhaltige Krystalle ausgezogen, welche ähnlich denjenigen sind, die Er aus Meteoriten (4) gewonnen. — Berthelot (4) bemerkt dazu, dafs Er ähnliche Körper durch Behandeln von reinem *Schwefel*, sowie natürlichen Sulfiden mit Aether oder Petroleumäther erhalten habe, welche auskrystallisiren, nachdem zunächst reiner Schwefel ausgefallen ist. Sie scheinen *Polysulfide* zu sein von Kohlenwasserstoffen.

Teikichi Nakamura (5) schmilzt zur Bestimmung des *Schwefels* in *Kohlen* diese nach der Zerkleinerung ohne Oxydationsmittel einfach mit Alkalicarbonat in einem halboffenen Tiegel, um die Oxydation durch die Luft zu bewirken. Die Erhitzung mufs sehr gelinde begonnen und unter Rothgluth vollendet werden.

Hollway hat für *Schwefelkiese* [namentlich kupferhaltige (4 Proc.) spanische] einen Schmelzprocefs ausgearbeitet, worüber F. Bode (6) berichtet. Derselbe gründet sich darauf, dafs in einer Bessemer Birne durch die geschmolzenen Massen stark

(1) Chem. Ind. 1879, 2; Dingl. pol. J. **232**, 548; Chem. News **39**, 118. — (2) Chem. Centr. 1879, 15. — (3) Compt. rend. **88**, 888. — (4) Daselbst **88**, 890. — (5) Chem. Soc. J. **35**, 785. — (6) Dingl. pol. J. **232**, 433; Chem. Ind. 1879, 7.

gepreßste Luft hindurchgedrückt wird. Der dadurch erzielte große Verbrauch an Sauerstoff genügt zur Unterhaltung der für den Proceß nöthigen Temperatur, welcher letzterer nach Holl- way durch die Gleichung $FeS + O_3 = SO_2 + FeO$ ausgedrückt wird, während die Verbrennung in den Kiesöfen der Schwefelsäurefabriken nach dem Schema: $2 FeS_2 + 11 O = Fe_2O_3 + 4 SO_2$ stattfindet. Die etwa 13 Vol.-Proc. schweflige Säure enthaltenen Birnengase werden entweder für die Bleikammern oder den Hargreaves'schen Sulfatproceß (1) verbraucht.

R. Hasenclever (2) hat eine Abhandlung über die Beschädigung der *Vegetation* durch *saure Gase* veröffentlicht.

F. Salomon (3) beschreibt einen Apparat zur Gehaltsermittelung *gefärbter Säuren*, welche auf der Kohlensäureentbindung durch dieselben aus einer bestimmten Menge Kaliumdicarbonat beruht.

J. A. W. Wolters (4) schlägt vor, die nach Seinem (5) Verfahren der Darstellung von *Schwefelsäureanhydrid* hinterbleibende Salzmasse von Neuem mit Schwefelsäure zu mischen, nun das Wasser durch Erhitzen zu entfernen und endlich das Anhydrid abzudestilliren.

In Dingler's Journal (6) werden mehrere Methoden zur Darstellung von *Schwefelsäureanhydrid* aus schwefliger Säure und Sauerstoff besprochen.

Brady und Martin (7) beschreiben ein *Nitrometer* zur Bestimmung der *Stickstoffverbindungen* in der *Schwefelsäure*, beruhend auf der Bildung von Stickoxyd aus denselben mittelst eines gegebenen Quantums Quecksilber. — Einen ähnlichen von G. Lunge (8) construirten Apparat beschreiben Mawson und Swan (9).

J. Hurter (10), G. Lunge (11), E. Jackson (12), J.

(1) JB. f. 1873, 1018. — (2) Chem. Ind. 1879, 225, 275. — (3) Dingl. pol. [illegible] 317. — [illegible] pol. J. **233**, 429. — (5) JB. f. 1878, 1122. — [illegible] pol. J. [illegible] — (7) Chem. News **39**, 168. — (8) Dingl. p[illegible] News **39**, 133. — (10) Chem. News **39**, [illegible] 123, 237. — (12) Daselbst **39**, 227.

Mactear (1) verbreiten sich über die Verluste von *Stickoxydverbindungen* bei der *Schwefelsäurefabrikation*.

G. Lunge (2) berichtet über einen *Nitrometer* zur Bestimmung der *Säuren des Stickstoffs* und giebt Tabellen zur Berechnung derselben. — R. Dunstan (3) hat den Apparat praktisch geprüft und giebt Anweisung, um mittelst desselben den Gehalt von *Salpetersäure* im *Trinkwasser* nachzuweisen.

J. Förster (4) reinigt *Kohlensäure* für die Fabrikation künstlicher Mineralwasser mittelst Durchleiten durch eine Schicht von Holzkohle.

B. Bernhardi (5) giebt einen Bericht über die Stafsfurter Industrie, betreffend die Darstellung von *Kaliumsulfat* und *Brom*, worüber schon zum Theil berichtet wurde (6).

A. Klemm (7) empfiehlt zur Umwandlung der *Sulfate* der *Alkalien* in die *Phosphate* nach der Reduction mittelst Kohle, durch die mit Wasser befeuchtete zerkleinerte Schmelze so lange Luft hindurchzupressen, bis die wässerige Lösung durch Säure keinen Schwefelwasserstoff mehr entbindet und danach Phosphorsäure hinzuzufügen. Vom abgeschiedenen Schwefel wird die Lösung durch Schmelzen, von etwas Schwefelsäure durch Chlorbaryum befreit.

Zur Prüfung der *Potaschen* des Handels fällen B. Corenwinder und G. Contamine (8) die betreffende Probe als Chloroplatinat, waschen dasselbe mit Alkohol, lösen es in kochendem Wasser und reduciren es sodann mit ameisens. Natrium. Das ausgeschiedene Platin wird gewaschen und geglüht.

A. Blügel (9) berichtet über die *Potasche*fabrikation nach dem Leblanc'schen Schmelzprocefs.

Die Actiengesellschaft Croix (10) benutzt zur Darstellung

(1) Chem. News **39**, 232. — (2) Dingl. pol. J. **231**, 522. — (3) Pharm. J. Trans. [3] **9**, 1014. — (4) Russ. Zeitschr. Pharm. **18**, 225. — (5) Chem. Ind. 1879, 41. — (6) JB. f. 1878, 1119 (Frank), 1126 (Borsche) und 1127 (Brünjes). — (7) Dingl. pol. J. **232**, 94. — (8) Compt. rend. **89**, 907. — (9) Dingl. pol. J. **233**, 53, 145; Monit. scientif. [3] **9**, 1149. — (10) Dingl. pol. J. **234**, 304.

70*

von *kohlens. Kali* Trimethylamin (4 Thl.), welches zuvörderst mit Chlorkalium (1 Thl.) gemischt und in welches Gemisch sodann Kohlensäure bis zur Sättigung eingeleitet wird. Auf diese Weise bildet sich salzs. Trimethylamin und doppelt-kohlens. Kali, welches letztere unter diesen Verhältnissen sich als unlöslich abscheidet. Diese dem Ammoniak-Sodaprocefs (1) ähnliche Operation kann mittelst verschiedener Apparate ausgeführt werden, worüber in der Originalabhandlung nachzusehen ist.

H. Precht (2) veröffentlicht eine Analyse der *Gase* von *Kalisalz*bergwerken in der Umgebung von Stafsfurt. Dieselben bilden mit Luft vermischt *schlagende Wetter* und können daher zu gefährlichen Explosionen Veranlassung geben. Sie besitzen ein spec. Gewicht von 0,127 (Mittel aus drei Versuchen) und enthalten:

	Vol.-Proc.
Wasserstoff . . .	93,053
Methylwasserstoff .	0,778
Stickstoff	5,804
Kohlensäure . . .	0,180
Sauerstoff	0,185
Kohlenoxyd . . .	Spur
	100,00.

Andere Gase entbinden sich beim Auflösen von Abraumsalz. Dieselben bestehen hauptsächlich aus Kohlenwasserstoffen oder Kohlensäure.

R. Warington (3) hat die Beobachtung von Müntz und Schlösing (4), wonach die *Salpeter*bildung auf die Thätigkeit organisirter Fermente zurückzuführen ist, bestätigt. Es zeigte sich aber aufserdem, dafs nicht allein fäulnifshemmende Medien, sondern auch das Licht der Nitrification salpeterbildender Medien entgegensteht. — Hierzu macht Alex. Müller (5) eine Bemerkung.

[illegible] JB. f. 1874, [illegible], 1067. — (2) Ber. 1879, 557; vgl. Rei[illegible] [illegible] f. [illegible] Landw. Vers.-Stat. **24**, 161. — (4) JB. f. [illegible] (5) [illegible] 455.

G. Langbein (1) bespricht das Vorkommen und die Fabrikation des südamerikanischen *Salpeters*.

F. Dupré und C. N. Hake (2) verarbeiten den *Kainit* derartig, dafs Sie eine fast gesättigte heifse Lösung von Magnesiumsulfat mit demselben, der sich völlig darin löst, versetzen; nach dem nicht vollständigen Erkalten krystallisirt sodann das Doppelsalz K_2SO_4, $MgSO_4$, 6 H_2O heraus. Die Ausbeute soll $^2/_3$ des Kaliumsulfatgehalts im Kainit betragen.

Zur Darstellung von *Soda* und *Potasche* aus den entsprechenden Chloralkalien empfiehlt K. Lieber (3), dieselben (100 Thl.) mit Schwefelsäure (100 Thl. von 50° B.), Thonerdehydrat (200 bis 300 Thl.) und soviel Wasser zunächst zu erwärmen, dafs die Masse beim Erkalten erstarrt. Nach dem Zerschlagen in nufsgrofse Stücke wird sie sodann im Sulfatcylinder bis zum Entweichen der Salzsäure erhitzt und darauf in Retorten mit überhitztem Dampf oder Kohlenwasserstoffgas behandelt. Nach dem Entweichen der schwefligen Säure laugt man das gebildete Alkalialuminat aus, behandelt die Lauge mit Kohlensäure und verwendet das regenerirte Thonerdehydrat von Neuem zum gleichen Zweck. — Ein ähnliches Verfahren hat E. Siermann (4) beschrieben.

G. Lange (5) giebt Notizen aus dem Gebiete der *Soda*-Industrie.

Ferd. Fischer (6) bespricht die Zusammensetzung der beim Leblanc'schen *Soda*procefs entweichenden Gase. Kohlenoxyd konnte nur einmal in zweifelhaften Spuren nachgewiesen werden, im Uebrigen bestanden sie aus circa 78 bis 79 Proc. Stickstoff, 8 bis 18 Proc. Kohlensäure und 3 bis 13 Proc. Sauerstoff. Bei späteren Versuchen fand Er bis zu 23 Proc. Kohlensäure unter entsprechender Verminderung des Stickstoff- und Sauerstoffgehalts.

(1) Dingl. pol. J. **222**, 453. — (2) Dingl. pol. J. **223**, 492. — (3) Dingl. pol. J. **221**, 519. — (4) Daselbst **221**, 520. — (5) Dingl. pol. J. **221**, 156, 266, 337. — (6) Dingl. pol. J. **224**, 306.

Aus einem Aufsatze von Lunge (1) über *Sodafabrikation* ist zu entnehmen, dafs Schaffner und Helbig eine Regeneration des *Schwefels* und des *Calciums* (2) mit Hülfe des folgenden Verfahrens bewirkt haben. Die Rückstände werden ganz frisch von den Auslaugekästen mit einer Lösung von Chlormagnesium gemischt, welche nach der Gleichung $CaS + MgCl_2 + H_2O = CaCl_2 + MgO + H_2S$ energisch darauf wirkt. Man schlemmt, nachdem der Schwefelwasserstoff fortgeleitet ist, das Gemisch der Magnesia- und Chlorcalciumlösung von den Schlacken ab, behandelt darauf dieses mit Kohlensäure der Feuergase und verwendet den regenerirten kohlens. Kalk wiederum zur Sodaschmelze. Der *Schwefelwasserstoff* wird aufserdem auf die Weise zu Schwefel verarbeitet, dafs man einen Theil von ihm verbrennt und die erzeugte schweflige Säure mit dem unzersetzten Theile bei Gegenwart von Neutralsalzen, Chlorcalcium oder Chlormagnesium, zusammenbringt. Hierdurch soll die Bildung von Pentathionsäure beziehungsweise Tetrathionsäure (3) vermieden und der Schwefelwasserstoff vollkommen gemäfs der Gleichung $2\,H_2S + SO_2 = 3\,S + 2\,H_2O$ zersetzt werden; zugleich scheidet sich der Schwefel in körniger Beschaffenheit ab. Man soll hiernach 90 bis 95 Proc. Schwefel und 75 Proc. Kalk zurückerhalten (siehe unten).

J. Stingl und Th. Morawski (4) haben die oben besprochene Reaction von *Schwefelcalcium* gegen *Chlormagnesium* bei Gegenwart von Wasser und die von *schwefliger Säure* gegen *Schwefelwasserstoff* bei Gegenwart von Salzen sorgfältiger studirt und sind dabei zu folgenden Resultaten gelangt. Anfänglich entsteht aus Schwefelcalcium und Chlormagnesium einfach *Schwefelmagnesium* ($MgCl_2 + CaS = CaCl_2 + MgS$), welches durch Wasser nur beim Erhitzen zersetzt wird ($MgS + 2\,H_2O = Mg(OH)_2 + H_2S$) unter Entbindung von Schwefelwasserstoff. Betreffend die Reaction von schwefliger Säure gegen

(1) Dingl. pol. J. 231, 345; siehe auch chem. Ind. 1879, 3. — (2) Vgl. JB. f. 1878, 1129. — (3) Spring, JB. f. 1878, 205 und dieser JB. S. 204. — (4) J. pr. Chem. [2] 20, 76; Dingl. pol. J. 234, 134.

Schwefelwasserstoff konnte selbst bei Gegenwart von Neutralsalzen ($CaCl_2$, $MgCl_2$, KCl, K_2 SO_4, $MgSO_4$, $CaSO_4$) immer *Pentathionsäure* nachgewiesen werden, entgegen der Angabe von Spring (1) sowohl wie der obigen von Schaffner, sodafs also hiernach die Salze keine Zersetzung der Säure herbeiführen. Carbonate der Alkalien und Erdalkalien und viel energischer noch die Alkalien und Erdalkalien selbst zersetzen die Pentathionsäure allerdings in Polysulfurete, Schwefel, schwefligs., unterschwefligs. Salz und Sulfat; läfst man indefs Schwefelwasserstoff in grofsem Ueberschufs auf die schweflige Säure in sehr verdünnter Lösung einwirken, so erhält man bis 97,4 Proc. Schwefel der von Schaffner und Helbig ihrer Gleichung zufolge geforderten Menge Schwefel abgeschieden. Ist bei der Reaction Chlorcalcium zugegen, so bewirkt dieses Salz nur die rasche Abscheidung des Schwefels im flockigen Zustande. Die übrigen oben angeführten Neutralsalze wirken ähnlich und zwar rein physikalisch.

G. Lunge (2) berichtet in einem längeren Aufsatze über die Entfernung der *Cyan*verbindungen bei der *Soda*fabrikation und zwar günstig über das Pechiney'sche (3) Verfahren; die neuerdings vorgeschlagenen Methoden laufen im Wesentlichen auf letzteres hinaus.

F. Hurter (4) bestimmt die *Ferrocyanverbindungen* der rohen *Soda*lauge (5) derart, dafs Er diese zunächst mit Chlor oder unterchlorigs. Natrium oxydirt, bis die sämmtlichen Sulfide in Sulfate und das Ferrocyan in Ferricyan umgewandelt ist, ansäuert und nun so lange 20stel Normal-Kupfernitratlösung hinzufügt, bis ein Tropfen in Eisensulfatlösung gebracht nicht mehr blau gefärbt wird, sondern die reine Kupferferrocyanürfarbe zeigt ($Cu_3Fe_2(CN)_{12} + 2\,HCl + 2\,FeCl_2 = Cu_3H_2Fe_2(CN)_{12} + Fe_2Cl_6$). — Vorkommendes Sulfocyanat kann mittelst Zink- oder (colorimetrisch) Eisenlösung bestimmt werden.

F. Vorster (6) giebt eine Vorschrift zur Darstellung von

(1) JB. f. 1878, 205 und dieser JB. S. 204. — (2) Dingl. pol. J. **232**, 529. — (3) JB. f. 1878, 1129. — (4) Chem. News **39**, 25. — (5) JB. f. 1878, 1129. — (6) Dingl. pol. J. **232**, 383.

Superphosphaten aus nassauischen *Phosphoriten*, wonach diese zunächst, falls sie selbst nicht davon enthalten, mit fein gepulvertem Schwefelkies innig gemischt und sodann in einem Röstofen bei steigender Hitze 18 bis 24 Stunden lang behandelt werden, bis sie durch Säure keinen Schwefelwasserstoff mehr geben. Hiernach enthält die Masse phosphors. und schwefels. Calcium, Thonerde und Eisenoxyd, letztere als in Säuren unlöslich. Man behandelt nach dem Erkalten mit Schwefelsäure.

F. Laur (1) läfst zur Darstellung von *Aluminiumsulfat* aus *Bauxit* (2) in 200 kg Schwefelsäure von 1,5255 sp. G., welche durch frei einströmenden Dampf zum Kochen erhitzt wurde, 110 bis 130 kg gemahlenen Bauxit eintragen. Einige Minuten nach Beginn der Reaction werden zur Mäfsigung derselben 60 bis 65 l Wasser hinzugefügt. Um aus der gewonnenen Flüssigkeit das Eisen zu entfernen, digerirt man sie mit 3 bis 5 kg Zinkblech kalt (2 Tage), oder warm (5 Stunden) und wird die nun vom Eisen und der Kieselsäure abgehobene Lösung bis zum sp. G. 1,4493 verdampft und in Tafelform gegossen. Der Gehalt an Zinksulfat ist für die Technik bedeutungslos.

F. Salomon (3) empfiehlt zur technischen Bestimmung des Säuregehalts im *Bleizucker* und *Bleiessig* die Ausfällung mit Kali und Zurücktitrirung mit einer 50 g Anhydrid im 1 enthaltenden Normal-Essigsäure, auf welche die Kalilauge gestellt ist. Der Indicator ist Phenolphtaleïn (4). Die Bleiessige werden zweckmäfsig vorher mit der titrirten Essigsäure neutralisirt. — Derselbe hat eine Tabelle entworfen zur Gehaltsbestimmung der Bleiessige an gelöstem Oxyd.

J. Phillipp und P. Schwebel (5) hat die *Wolframbronze* (aus saurem Natriumwolframiat durch Reduction im Wasserstoffstrom), deren Formel von Malaguti (6) gleich $Na_2WO_4 + W_2O_5$ angegeben wurde, von Neuem analysirt. Eine Aufschliefsung des in Säuren, mit Ausnahme der Fluſs-

(1) Dingl. pol. J. **232**, 87. — (2) JB. f. 1878, 1133. — (3) Dingl. pol. J. **234**, 222. — (4) JB. f. 1877, 1085. — (5) Ber. 1879, 2234. — (6) Ann. chim. phys. **60**, 284.

säure, und in Alkalien unlöslichen Körpers wurde mittelst ammoniakalischen Silbernitrats bewirkt, wobei sich Silber abscheidet. Es ergab sich nun, dafs das auf die Weise in Lösung gegangene Natriumwolframiat nicht der obigen, sondern der Formel $NaWO_3$ entsprach.

F. Schuster-Prieborn (1) empfiehlt für die *Spiritus*fabrikation aus *Kartoffeln* eine Maischtemperatur von höchstens 60°, bei welcher zur Verzuckerung von 100 kg Kartoffeln die Diastase von 2 kg Grünmalz genügt, statt der sonst erforderlichen 4 bis 5 kg des letzteren. Es ist aufserdem zweckmäfsig zur Ausnutzung des Malzes, dafs die Diastase von der Stärke getrennt zur Anwendung kommt und letztere erst nach erfolgter Verkleisterung der Hauptmaische zugesetzt wird. Man zieht das Malz mit einem Theile des Maischwassers wiederholt aus und läfst aus dem Auszug die Stärke sich absetzen. — Delbrück (2) berichtet über Versuche nach diesem Verfahren.

E. Hartwig (3) hat in dem bei der fabrikmäfsigen Darstellung des Aethyläthers sich bildenden *Weinöl* unter anderen Körpern ein *Keton* der Formel $C_8H_{16}O$ nachgewiesen.

Die in diesem JB. S. 395 angeführte Abhandlung von P. Monnet, F. Reverdin und E. Nölting über das Vorkommen von *m-Nitrotoluol* in käuflichem *Nitrotoluol* ist auch am anderen Orte (4) erwähnt.

Nach A. v. Rad (5) läfst sich *Benzoësäure* fabrikmäfsig zweckmäfsig durch Behandeln von *Benzotrichlorid* (6) mit Wasser unter Druck bereiten. Die Säure scheidet sich dabei neben einer pechartigen schwarzen Masse oder braunen Kohlenwasserstoffverbindungen ab. — Eine Darstellung aus Chlorbenzyl ist wenig vortheilhaft. — Eine andere Vorschrift zur Bereitung aus Benzotrichlorid hat F. Jenfsen (7) gegeben. Hiernach wird 1 Thl. Benzotrichlorid mit 3 Thl. Schwefelsäure, welche 4,6 Proc.

(1) Dingl. pol. J. **232**, 419. — (2) Daselbst **232**, 420. — (3) J. pr. Chem. [2] **19**, 176. — (4) Ber. 1879, 443; Monit. scientif. [3] **9**, 439. — (5) Dingl. pol. J. **231**, 538. — (6) JB. f. 1867, 661. — (7) Dingl. pol. J. **234**, 160.

Wasser enthält, gemischt und auf 30° erwärmt; es scheidet sich sodann *Benzoësäureanhydrid* aus.

Explosive Körper; Zündmassen.

Noble und Abel (1) veröffentlichen eine gröfsere Abhandlung über *explosible Substanzen* und namentlich über die Verbrennung des *Pulvers* (2). In dem festen Rückstande sowohl der *Schiefspulver* als auch der *Sprengpulver* fanden Sie stets 4 bis 8 Proc. unterschwefligs. Natrium, obwohl die Verbrennungsproducte der verschiedenen Sorten in ihrer Zusammensetzung erheblich von einander abwichen. Sie geben aufserdem zahlreiche Daten von Verbrennungswärmen verschiedener Pulversorten, sowie deren Explosionstemperaturen und der aus ihnen entwickelten Gasmengen. Aus ihren Beobachtungen folgern sie, dafs weder die Verbrennungsproducte eines Pulvers, noch die bei der Verbrennung entwickelten Calorien ein Mafsstab für seine dynamische Wirkung sei, da zur Ueberführung in permanente Gase manchmal eine sehr erhebliche Wärmemenge nöthig sei, die somit für die Gesammtwirkung verloren gehe. — Hierzu macht Berthelot (3) eine Bemerkung, wonach Er der Ansicht ist, dafs Zersetzungserscheinungen sich stets nach demselben Schema vollziehen und Er die Bildung von Hyposulfit deshalb in Zweifel zieht, weil dasselbe schon bei 550° zerstört werde (4).

Abel (5) erörtert in einer Reihe von Aufsätzen Anwendung und Behandlung von *Sprengmitteln*, namentlich des Nitroglycerins.

Jutier (6) berichtet über die Verwendung der *Elektricität* zur Entzündung schlagender Wetter.

(1) Compt. rend. 89, 155; Lond. R. Soc. Proc. 29, 123. — (2) JB. f. 1876, 1110. — (3) Compt. rend. 89, 192. — (4) JB. f. 1876, 100. — (5) Chem. News 39, 165, 177, 187, 198, 209; Monit. scientif. [3] 9, 1057; Pharm. J. Trans. [3] 10, 26, 47, 69, 86. — (6) Ann. min. [7] 16, 243.

Delesse (1) berichtet über eine *Kohlensäureexplosion* eines Steinkohlenbergwerks von Rochebelle, wozu Dumas (2) eine Bemerkung macht.

Prinz P. P. de Sagan, W. F. Mac Carty und E. Pfeiffer (3) mischen zur Herstellung *phosphorescirender Pulver* 100 Thl. kohlens. und phosphors. Calcium (durch Glühen von Muscheln, Tridama und Sepia, erhalten) mit 100 Thl. Aetzkalk, 25 Thl. calcinirtem Seesalz, fügen der Masse 25 bis 50 Proc. Schwefel und endlich noch 6 bis 7 Proc. eines aus Schwefelverbindungen von Erdalkalien, sowie Aluminium, Uran oder anderen Körpern bestehenden Farbstoffs, manchmal auch etwas Phosphor hinzu. Setzt man dieses mit Firnifs gemischte aufgetragene Pulver dem elektrischen Strome aus, so phosphorescirt es stark und kann somit zur Beleuchtung von Bojen, Compassen, Barometern, Schildern und dergleichen verwendet werden.

H. Boutmy (4) mafs die Wärmewirkungen bei der Bildung von *Nitroglycerin* in Rücksicht auf die technische Production.

Die Explosionsgefahr des *Nitroglycerins* (5) wird von der Dynamit-Actiengesellschaft dadurch vermindert, dafs man nach folgender Vorschrift eine Gelatine daraus bereitet. Baumwolle wird mit einem Gemisch aus gleichen Thl. Salpetersäure (1,44 sp. G.) und Schwefelsäure (1,835 sp. G.) behandelt und die gewonnene Nitrocellulose in Nitroglycerin, Methyl- oder Aethylnitrat bei 70° auf dem Wasserbade gelöst, welche 10 Proc. davon aufnehmen. Diese Gelatine dient zur directen Anfertigung der Patronen.

Tschelzaff (6) giebt eine Abänderung der Methode von Champion und Pellet (7) über *Stickstoffbestimmung* in *explosiven Nitroverbindungen*; die Zersetzung geschieht im Kohlensäurestrom und das gebildete Eisenchlorid wird durch Titration mit Zinnchlorür und Jod bestimmt.

(1) Compt. rend. **89**, 814. — (2) Daselbst **89**, 817. — (3) Dingl. pol. J. **234**, 303. — (4) Monit. scientif. [3] **9**, 1160. — (5) Dingl. pol. J. **232**, 486. — (6) Ber. 1879, 1486 (Corresp.). — (7) Ber. 1876, 1610.

Sarrau und Vieille (1) untersuchten die Verbrennungswärme und Explosionsproducte der *Schiefsbaumwolle* unter Druck. Bei sehr schwachem Druck geht die Zersetzung nach der Gleichung : $C_{12}H_{10}O_5(NO_3H)_5$ (2) $= 4\,CO_2 + 8\,CO + 7\,H + 5\,N + 4\,H_2O$ vor sich, während bei sehr starkem Druck eine gröfsere Menge Kohlenoxyd gebildet wird.

Aimé Girard (3) constatirte, dafs *Hydrocellulose* (4) auf gewöhnliche Weise nitrirt, wie Cellulose ein *Pyroxylin* liefert, das seiner Zusammensetzung nach der Hexanitrocellulose ähnelt. Im gepulverten Zustand ist dieses Pyroxylin dem Dynamit seinen Wirkungen nach gleich; es löst sich wie Schiefsbaumwolle auch in Aether-Alkohol.

Nach Mittheilung von Th. Husemann (5) läfst sich mit *Schwedischen Zündhölzchen* (6) eine Vergiftung bewirken, da der zu den Streichflächen verwendete amorphe Phosphor bis zu 1 Proc. *Arsen* und 2 Proc. gewöhnlichen *Phosphor* zu enthalten pflegt.

Thonwaaren; Glas.

H. Seger (7) giebt Analysen von *Rauchgasen* einer Anzahl zum Brennen von *Thonwaaren* benutzter Oefen.

Derselbe (8) analysirte eine mattschwarze Dachstein*glasur,* welche zur Schwärzung von Dachfalz*ziegeln* benutzt wird. Sie zeigte die Zusammensetzung :

Kieselsäure	26,33
Thonerde	5,43
Eisenoxyd	11,98
Manganoxydul	5,45
Kalk	7,94
Magnesia	0,91
Bleioxyd	39,78
Alkalien (als Rest)	2,18
	100,00.

(1) Compt. rend. **89**, [illegible] — (2) JB. f. 1877, 1159. — (3) Compt. rend. **89**, [illegible] JB. f. [illegible] — (5) Arch. Pharm. [3] **15**, 518. — (6) J[illegible] 1034. — [illegible] **233**, 385. — (8) Dingl. pol. J. **23**[illegible]

Nach E. Sarnow (1) werden *Thongefäfse* in Indien dadurch mit einem schwarzen Lüster versehen, dafs man sie zunächst mit Glas oder Achat polirt, sodann in Sägespäne einhüllt und diese, in einem gröfseren Gefäfse eingeschlossen, in einem Ofen entzündet. Da auf diese Weise die Gefäfse in einem reducirend wirkenden Medium verbleiben, so wird die entstehende Kohle nicht verbrannt, sondern dicht auf dieselben aufgelagert.

Nach den Pharm. J. Trans. (2) schmilzt man zur Bereitung eines *Säuren widerstehenden Cements* 1 Thl. Gummi (Kautschuk) mit 2 Thl. Leinöl zusammen und rührt allmählich 3 Thl. weifsen Bolus ein.

Nach R. Weber (3), welcher eine Reihe von Untersuchungen über die quantitative Zusammensetzung von Gläsern ausgeführt, ist die Güte des *Glases* weder durch den absoluten, oft sogar sehr beträchtlichen Gehalt an *Kieselsäure*, noch eine an sich geringe Menge vorhandenen Alkalis bedingt, sondern durch das richtige Verhältnifs der Kieselsäure zu den Basen sowie des *Kalkes* oder *Bleioxyds* zu den *Alkalien*. Ein 74,88 Proc. Kieselsäure enthaltendes Glas erwies sich z. B. mangelhaft infolge eines zu geringen Kalkgehalts. Bei den mangelhaften Gläsern zeigte sich in der Mehrzahl der Fälle das Aequivalentverhältnifs von Kieselsäure zu den Basen geringer als 3 : 1 und die Aequivalentzahl der Alkalien gröfser als die der Kalkerde. Die Zusammensetzung bewährter *Fenstergläser* zeigte ungefähr das Aequivalentverhältnifs CaO, Na_2O, $6 SiO_2$; die Abweichung in dieser Zusammensetzung entsprach entweder einem geringeren Alkali- sowie Kieselsäure-, oder einem gröfseren Alkali- und zugleich Kieselsäuregehalt. Die *Kaligläser* unterliegen leichter einer Veränderung als die *Natrongläser*. Von bleihaltigen Gläsern enthielt das bestbewährte *Flintglas* 3 Aeq. Kieselsäure auf jedes Aequivalent der Basen (Bleioxyd und Alkali), und war das Verhältnifs des letzteren etwa $1 PbO$ zu $0,34 K_2O$. Ein gröfserer Kalkgehalt erhöht den Glanz der Gläser, was namentlich für Fensterglas bei der Fabrikation in Rücksicht gezogen wird.

(1) Dingl. pol. J. **232**, 471. — (2) Pharm. J. Trans. [3] **10**, 510. — (3) Ann. Phys. [2] **6**, 431; Dingl. pol. J. **232**, 349.

Die fortgesetzten Untersuchungen P. Ebell's (1) über die Natur der nur mit *Alkali* geschmolzenen *Gläser* haben des Weiteren (2) ergeben, daſs *Schwefelnatrium* sowohl wie *Schwefelkalium* in der Schmelzhitze im Glase gelöst diesem eine charakteristisch gelbe bis gelbbraune und selbst dunkelbraunrothe Farbe ertheilt. Diese Färbung tritt auch auf beim Eintragen von Schwefel in geschmolzenes Glas, doch nur dann, wenn die vorhandenen Alkalien ein ganz bestimmtes Verhältniſs zur Kieselsäure des Glases nicht unterschreiten; andernfalls ist diese Wirkung des Schwefels nicht zu beobachten. Der Neutralitätspunkt ist gegeben, wenn das Aequivalent der Basen zu dem der Säuren sich verhält wie 1 zu 2,5. Trägt man mehr Kieselsäure als diesem Verhältniſs entspricht in die Schmelze ein, so resultirt Glas, dessen Schmelzbarkeit immer schwieriger wird; doch scheidet sich die im Ueberschuſs aufgenommene Kieselsäure bei langsamer Abkühlung krystallinisch wieder ab und bleibt gewissermaſsen als Mutterlauge das von Ebell als neutral bezeichnete Glas (mit dem Verhältniſs von 1 Basis zu 2,5 Kieselsäure) zurück. Schmilzt man, um ein Urtheil über die alkalibildende Kraft des Glases zu gewinnen, allmählich sich steigernde Quantitäten von Kieselsäure mit Kaliumcarbonat ein, so zeigt sich, daſs die Menge der ausgetriebenen Kohlensäure von dem jedesmaligen Mengenverhältniſs zwischen Carbonat und Kieselsäure bestimmt wird, und zwar mit steigendem ersterem abnimmt, mit letzterer zunimmt. Bezüglich der Untersuchungen über das Verhalten wässeriger Lösung von Wasserglas gegen Alkohol als Fällungsmittel bei der Dialyse und gegen Schwefel möge auf die Abhandlung selbst verwiesen werden. Ebell findet auch durch diesen Versuch die schon früher von Ihm ausgesprochene Vermuthung bestätigt, wonach alle Gläser nur erstarrte Lösungen von Kieselerden, Metalloxyden und Metallen in einem bestimmten, nach festen Verhältnissen constituirten Silicate sind.

[illegible] f. 1877, [illegible] — (2) Dingl. pol. J. 1878, 228, 47; Ber. [illegible]

Zu einem Aufsatze von H. Macagno (1) über die Zersetzbarkeit von *Flaschenglas* durch siedendes, beziehungsweise mit etwas Weinsäure versetztes Wasser macht H. E. Benrath (2) kritische Bemerkungen, nach welchen Er im Gegensatz zu dem Urtheile Macagno's (die Kenntnifs der chemischen Zusammensetzung des Glases genüge nicht, um über seine Resistenzfähigkeit ein Urtheil zu fällen und der Alkali- sowie Kalkgehalt sei nicht bestimmend für den Grad der Zersetzbarkeit) zu dem Resultat kommt, dafs mit steigendem Kieselsäuregehalt des *Glases* auch seine Resistenzfähigkeit gegen Wasser zunimmt und dafs (rücksichtlich des Alkaligehalts) das Maximum der letzteren in der Nähe des Verhältnisses gleicher Aequivalente von Natron und Kalk zu suchen ist.

E. Donath (3) untersuchte eine *Tafelglas*composition, welche im Wesentlichen aus einem Gemenge von natürlichem Schwerspath und Holzkohle bestand und in Folge dessen sogenanntes Barytglas (4) liefert.

Derselbe (5) lieferte Analysen von *Spiegelgläsern* :

Bestandtheile	Deutsches Spiegelglas	Französisches	Rheinländisches	Sog. deutsche Spiegelmasse	Englische
Kieselsäure	71,45	73,64	72,22	71,02	72,82
Eisenoxyd u. Thonerde	0,51	1,40	1,53	1,22	1,15
Kalk	11,16	14,58	15,45	9,15	12,64
Magnesia	Spuren	0,30	Spuren	Spuren	Spuren
Natron	16,17 [1])	10,90 [1])	10,80	18,61	13,18 [1])
	99,29	100,82	100,00	100,00	99,29

1) Direct bestimmt ; sonst wurde Natron als Rest berechnet.

E. Mach und S. Doubrava (6) sowie A. v. Waltenhofen (7) haben eine *elektrische Durchbohrung* des *Glases* mittelst Umkehrung des Lullin'schen Versuches (8) bewirkt.

(1) Dingl. pol. J. **221**, 145. — (2) Daselbst. — (3) Dingl. pol. J. **222**, 78. — (4) JB. f. 1871, 1053. — (5) Dingl. pol. J. **222**, 79. — (6) Wien. Acad. Ber. (2. Abth.) **76**, 729. — (7) Wien. Acad. Ber. (2. Abth.) **79**, 336; Phil. Mag. [5] **7**, 374. — (8) JB. f. 1873, 131.

In Dingler's Journal (1) befinden sich Vorschriften zur Herstellung von *Milchglas.*

Agriculturchemie; Dünger; Desinfection.

G. Ammon (2) hat einen Aufsatz über das *Condensationsvermögen* der *Bodenbestandtheile* für *Gase* geschrieben.

H. Albert und H. Vollbrecht (3) berichten über das Verhalten wasserlöslicher und zurückgegangener *Phosphorsäure* in kalkreichem und -armem *Boden.*

P. Thénard (4) hat Versuche angestellt, um das lithiumhaltige Aluminiumphosphat, den *Amblygonit* (5), für die Agriculturchemie zu verwerthen. Danach zersetzt man letzteren (5 kg) mit 60grädiger Schwefelsäure (16 bis 17 kg) bei 150° anfangend bis 180° und endlich 190° während 8 Stunden. Es wird dadurch das Aluminium in das Sulfat verwandelt, welches mit demjenigen des Lithiums und Kaliums sich in der überstehenden Schwefelsäure nicht auflöst, während mit dieser vereinigt die Phosphorsäure in Lösung geht und zwar bis zu 80 Proc. Die Aluminate werden darauf vorsichtig ausgewaschen und die vereinigten Lösungen auf Superphosphate verarbeitet.

Aus einer Untersuchung von M. v. Sivers (6) über den *Stickstoffgehalt* des *Torfbodens* geht hervor, daſs der hohe Procentsatz desselben nicht etwa von atmosphärischen Stickstoffverbindungen, sondern von Eiweiſsstoffen der Pflanzen geliefert wird. Diese stickstoffhaltigen Verbindungen des Torfes sind in Kalilauge löslich und wirken die Pilze conservirend auf ihre absolute Menge.

A. Hilger (7) giebt folgende Analysen für die Zusammensetzung verschiedener *Weinbergsboden* der Main- und Rheingegend:

(1) [illegible] J. **233**, [illegible] Chem. Centr. 1879, 718. — (3) Landw. Vers. [illegible] (4) [illegible] [8] **9**, 1175. — (5) JB. f. 1872, 1133 [illegible] **24**, 188. — (7) Landw. Vers. [illegible]

	Feinerde „Stein“	Feinerde „Frühen“	Feinerde „Spielberg“	Feinerde „Teufels-keller“	Feinerde „Schwein-furt“	Feinerde „Leisten“	Feinerde „Rödelsee“	Feinerde „Calmuth“	Feinerde „Liebfrauen-milch“	Feinerde „Hochheim“	Feinerde „Hörstein“
Glühverlust	3,502	4,898	3,465	3,451	3,781	3,942	6,842	2,987	3,614	2,684	2,461
Kieselsäure	55,432	55,482	53,460	12,141	52,489	58,779	62,857	70,421	65,901	63,246	60,412
Thonerde	7,264	3,322	5,264	4,621	4,784	4,039	5,627	2,159	7,301	6,406	12,612
Eisenoxyd (Manganoxyd)	4,651	4,205	4,618	3,041	4,976	9,352	11,879	5,614	7,162	5,214	2,861
Kohlens. Calcium	24,430	27,617	26,247	69,681	29,012	17,861	7,454	15,613	3,112	10,216	6,891
Kohlens. Magnesium	2,034	3,206	3,984	5,180	2,963	4,010	4,362	1,502	1,906	2,641	0,963
Kali	0,603	0,472	0,814	1,241	0,426	0,826	0,846	0,440	3,862	4,061	5,142
Natron	0,126	0,211	0,315	0,215	0,562	0,814	0,204	0,142	4,360	3,652	4,651
Schwefelsäure	0,328	0,050	0,040	0,006	0,462	0,091	0,203	0,382	0,002	0,061	0,002
Chlor	0,016	0,052	0,042	0,014	0,012	0,021	0,105	0,104	0,026	0,061	0,102
Phosphorsäure	0,324	0,212	0,281	0.815	0,096	0,512	0,461	0,521	0,926	0,821	0,264
Summa	98,707	99,722	98,530	100.406	99,563	100,247	100,840	99,885	98,169	99,063	96,360
Kalk (an Kieselsäure gebunden)	0,421	0,314	0,521	0,026	0,142	0,168	4,126	0,561	0,812	0,674	3,412
Magnesia (an Kieselsäure gebunden)	0,042	0,021	0,014	0,015	0,094	0,064	—	0,021	0,124	0,012	0,214

Die in Salzsäure löslichen Bestandtheile zeigen die respectiven Summen (in Procenten) 32,322 (Stein), 37,566 (Pfülben), 36,921 (Spielberg), 80,044 (Teufelskeller), 40,034 (Schweinfurt), 33,370 (Leisten), 27,154 (Rödelsee), 24,792 (Callmuth), 20,258 (Liebfrauenmilch), 28,465 (Hochheim), 23,933 (Hörstein).

Aus einer Untersuchung von Heiden (1) über die *Stickstoffernährung* der Pflanzen geht hervor, dafs *Cerealien* sowie *Kartoffeln* eine Stickstoffzufuhr nöthig haben, während *Leguminosen* einer solchen nicht bedürfen. Zugleich hat Er constatirt, dafs das Ammoniumsulfat von einigen Pflanzen (*Lupinen* und *Roggen*) als Stickstoffquelle nicht vertragen wird und gedeiht der *Hafer* erheblich besser bei Zufuhr des Stickstoffs als Salpetersäure wie als Ammoniak, so dafs es scheint, dafs überall die Düngung mit Stickstoff zweckmäfsig in Form von Nitraten zu bewirken sei.

O. Kellner (2) bringt eine Reihe Analysen von *Futtermitteln.*

G. Thomas (3) theilt eine Anzahl *Futterstoff*-Analysen mit.

B. Demel (4) hat die von Ritthausen (5) beschriebene Kupferverbindung von *Eiweifsstoffen* zur Abscheidung derselben in vegetabilischen *Futtermitteln* benutzt. Zu dem Ende werden diese im pulverförmigen Zustande mit kaltem Wasser übergossen und sodann eine halbe Stunde lang gekocht, wonach die heifse Masse mit verdünnter Kupfersulfatlösung von bekanntem Gehalt ausgefällt wird. Man wäscht den Niederschlag mit heifsem Wasser aus und kann danach der Stickstoffgehalt desselben durch Verbrennen mit Natronkalk erkannt werden. Amidartige Stoffe (Asparagin) lassen sich durch Auswaschen aus dem Niederschlage völlig entfernen, doch scheint die Entfernung anderer stickstoffhaltiger, dem Eiweifskupfer beigemengter Verbindungen Schwierigkeiten zu verursachen.

(1) Landw. Vers [illegible], 399. — (2) Dingl. pol. J. **234**, 429. — (3) Landw. Vers.-St[illegible]. — (4) Landw. Vers.-Stat. **24**, 214. — (5) [illegible] 1872, 79[illegible]

G. Lechartier (1) beobachtete, dafs grüne *Futtermittel* in Silos aufbewahrt zwar anfänglich sich conserviren, aber allmählich beginnt eine Zersetzung und zwar dann, wenn die Ausdünstung der Kohlensäure aus der Masse so gering wird, dafs der atmosphärische Sauerstoff dieselbe verdrängt. Versuche mit *Mais* lehrten, dafs die Zersetzungserscheinungen nach etwa $3^1/_2$ Monaten eintraten. — Der bei Abschlufs der Luft in Gährung gerathene Mais hat den Geruch und das Ansehen des im Silo zersetzten. Er enthält Alkohol und etwas Ammoniak (2 Proc.) und hat eine saure Reaction.

H. Grosjean (2) untersuchte einige *Futtermittel* auf den Gehalt an *Pectinkörpern* nach einer von Schlösing angegebenen Methode. Der *Hafer* enthält 0,2 bis 0,37 Proc. *Pectose*, der *Mais* nur Spuren, die *Bohnen*, worin sich die Pectinstoffe in Form von *pectins. Calcium* befinden, enthalten davon 1,88 Proc.; es ist in den Samenkapseln, die 16 Tausendstel des Gewichts der ganzen Frucht ausmachen, localisirt. Die *Bohnenkleie* weist 11,5 Proc. Pectinkörper auf; das *Stroh*, die *Kleie*, das *Heu* zeigen einen Gehalt von resp. 1, 2,03 und 4,46 Proc. Pectose. — Auch die *zucker*artigen Materien wurden von Demselben in obigen Futtermitteln bestimmt. Hafer enthält davon 0,5 bis 1 Proc., Mais 0,8 Proc., Kleie 2,5 Proc., Heu 1,5 Proc., Stroh Spuren und Bohnen enthalten 1,25 Proc. — Aufserdem berichtet Er über Insecten (Bruchus rufimanus Sch.), welche namentlich in Italien die Bohnen in grofser Menge verheeren.

Nach Untersuchungen von O. Kellner (3) ist die Verwerthung des ausgezogenen *Hopfens* als *Futtermittel*, wie dieselbe neuerdings mehrfach empfohlen wurde, nicht zweckmäfsig. Die Nährbestandtheile desselben sind nicht grofs genug, um, zumal in Rücksicht auf den Widerwillen der Thiere dagegen, die Fütterung damit mit Erfolg vornehmen zu können.

L. Morandini, L. Manetti und G. Musso (4) haben

(1) Compt. rend. 89, 66. — (2) Compt. rend. 89, 600. — (3) Chem. Centr. 1879, 782. — (4) Landw. Vers.-Stat. 23, 442.

Analysen des *Heus* von Wiesenpflanzen des Landgebietes von Lodi ausgeführt :

Namen der Bestandtheile	Maiheu (maggengo)	Augustheu (agostano)	Drittes Heu (terzuolo)	Viertes Heu (quartirolo)
Wasser	14,521	13,910	14,000	18,711
Proteïnsubstanzen .	16,756	15,168	15,680	20,928
Fett (äther. Extract)	2,524	4,420	4,390	4,040
N-freie Extractivstoffe / Holzfaser	58,905	58,872	58,170	46,331
Reinasche	7,564	7,630	7,760	9,990
Kali	2,281	—	1,460	2,518
Natron	0,136	—	0,072	0,259
Kalk	0,671	—	1,900	2,277
Magnesia	0,199	—	0,540	0,693
Eisenoxyd	0,102	—	0,050	0,062
wasserfr. Schwefelsäure	0,367	—	0,462	0,785
„ Phosphorsäure	0,611	—	1,056	2,276
„ Kieselsäure	2,904	—	2,025	0,923
Chlornatrium . . .	0,208	—	0,240	0.167
Ueberschufs über 100	7,749	—	7,805	9,960

Gilbert (1) berichtet über *Düngungs*versuche mit verschiedenen Pflanzen.

R. Brullé (2) hat folgenden Procefs zur Nutzbarmachung von städtischen *Düngstoffen* statt der schädlichen Berieselung vorgeschlagen. Die urinösen Flüssigkeiten läfst man von gebranntem Gyps aufsaugen, erhitzt die gewonnenen Pasten mittelst Luft oder überhitztem Wasserdampf und tränkt sie von Neuem u. s. w., bis sie einen Gehalt von 5 Proc. Stickstoff und 1 bis 2 Proc. Phosphorsäure zeigen. Man gewinnt auf die Weise sehr werthvolle und leicht zu transportirende Kuchen.

H. Joulie (3) fand, [illegible] *Superphosphate*, bei denen namentlich [illegible] wenn sie [illegible] und Aluminium enthalten, ein

(1) [illegible] 40, 172. — [illegible] scientif. [3] 9, 1224. — (3) Ann. chim. [illegible] 4; Monit. [illegible] Compt. rend. 88, 1324.

Zurückgehen der Phosphorsäure constatirt wurde (1), diese Erscheinung nicht zeigen, sofern sie mittelst einer genügenden Menge Säure bereitet waren; sie zeigen jedoch bei hohem Eisen- und Aluminiumgehalt einen teigigen Zustand. Ist indessen nicht genügend Säure vorhanden, so wirken Eisenoxyd und Thonerde auf das Monocalciumphosphat unter Bildung von Di- und Tricalciumphosphat.

Petermann (2) hält die sogenannte *„zurückgegangene Phosphorsäure“* (3) für gleichwerthig mit der „löslichen“ in Rücksicht auf ihre düngende Kraft. — Für die *Bestimmung* der zurückgegangenen Phosphorsäure empfiehlt sich die Behandlung mit *citronens. Ammon*, wodurch dieselbe völlig aufgeschlossen wird. Zur Bereitung dieses Salzes löst man Citronensäure in Ammoniak bis zur neutralen Reaction, bringt die Flüssigkeit auf das spec. Gewicht 1,09 und setzt ihr endlich pro Liter 50 ccm Ammoniak (welcher Concentration?) hinzu. Aus der citronens. Lösung (welche zweckmäfsig in einem 35 bis 38^0 warmen Bade bereitet wurde) fällt man die Phosphorsäure mit einem Ueberschufs von Magnesiamixtur. — Die Menge der aus Superphosphaten gewonnenen, in Wasser löslichen, nebst der durch citronens. Ammon aufschliefsbaren läfst sich als *assimilirbare* Phosphorsäure bezeichnen.

E. Wein, L. Rösch und J. Lehmann (4) haben Untersuchungen angestellt über die Bestimmung der in *Wasser löslichen Phosphorsäure* in *Superphosphaten* des Handels. Nach drei Richtungen hin haben Sie die Versuche gemacht, einmal über die zur vollständigen Extraction nothwendige Digestionszeit, dann über die Auslaugung auf dem Filter mit der Bunsen'schen Wasserluftpumpe, endlich über die erforderliche Wassermenge. Was den ersten Punkt betrifft, so kommen Sie zu dem Schlusse, dafs ein 2stündiges Digeriren nicht zu lange sei und dadurch kein Unlöslichwerden von löslicher Phosphorsäure in Folge Bildung von diphosphors. Kalk, Eisen oder Thonerde

(1) JB. f. 1873, 254, 1049; f. 1874, 1146. — (2) Landw. Vers.-Stat. **24**, 310. — (3) JB. f. 1873, 254. — (4) Ann. Chem. **198**, 290.

eintrete. Das Auswaschverfahren kann ein Minus bis zu 1 Proc. veranlassen, indem löslicher phosphors. Kalk in unlöslichen diphosphors. Kalk übergeht, da hierbei nur verhältnifsmäfsig wenig Wasser zugegen ist. — Versuche über die erforderliche Wassermenge haben ergeben, dafs das bisher gebräuchliche Wasserquantum — auf 20 g Superphosphat 1 Liter — genügt; bei gröfserem Eisen- und Thonerdegehalt hat die Vermehrung des Wassers einigen Einflufs.

Nach Wein (1) läfst sich die übliche (2stündige) Digestionsmethode für die Extraction der in Wasser löslichen *Phosphorsäure* in den *Superphosphaten* (20 g auf ein l Wasser) nicht durch die Methode des Auswaschens auf dem Filter ersetzen, da in letzterem Falle meistens erhebliche Minderwerthe (um — 0,4 Proc.) gewonnen werden.

L. L'Hôte (2) bedient sich, um natürliches *phosphors. Calcium,* dem viel Carbonat beigemengt ist, von diesem zu befreien und für die Superphosphatbereitung nutzbar zu machen, folgender Methode. Da durch Erhitzen allein nur ein Theil des Carbonats zu Oxyd wird, so läfst man auf das rohe, fast auf Rothgluth erhitzte Gestein einen Strom von Wasserdampf wirken, wodurch eine vollständige Decarbonisation eintritt. Den nun zerbrechlich gewordenen Phosphorit behandelt man nach dem Zerreiben mit einer ganz schwachen (1° B.) Chlorwasserstoffsäure, welche leicht den Aetzkalk auszieht, während das phosphors. Calcium zurückbleibt.

B. C. Niederstadt (3) bringt die Analyse eines *Guano* von den Ichaboe-Inseln. Derselbe ist fein pulverig, sowie frei von Knollen und Steinen und enthält :

(1) Ann. Chem. **199**, 307; Landw. Vers.-Stat. **23**, 403 (Corresp.); **24**, 99. — (2) Compt. rend. **89**, 295. — (3) Landw. Vers.-Stat. **24**, 269.

Kalk	21,040	
Eisenoxyd	1,524	
Magnesia	0,648	
Sand	3,350	
Chlorkalium	1,400	
Chlornatrium	3,250	
Gesammt-Phosphorsäure . .	11,250	8,130 löslich; 3,120 unlöslich
Organische Substanz . . .	21,458	(mit 7,99 Proc. Stickstoff, wovon 2,89 Proc. als Ammoniak vorhanden sind)
Schwefelsäure	20,330	
Feuchtigkeit	15,750	(bei 105°)
	100,000.	

R. R. Tatlock (1) bemerkt, dafs der *Stickstoffgehalt* des *Guano* sich nicht völlig mittelst Natronkalk bestimmen lasse, da derselbe den Stickstoff bis zu 2 Proc. in Form von *Nitraten* enthalte und diese bei Gegenwart der organischen Substanz durch die Verbrennung zwar theilweise, aber nicht völlig in Ammoniakverbindungen umgewandelt werden. Durch Mischen des Guano mit organischen Körpern (Stärke oder besser Zucker) vor der Verbrennung läfst sich indefs eine Ueberführung des Salpetersäure-Stickstoffs in Ammoniak-Stickstoff bis zu 97 Proc. erreichen.

A. v. Podewils (2) desinficirt flüssige *Abfallstoffe* mittelst Rauchgase und verwandelt sie dadurch in *Poudrette,* dafs man sie mit diesen gemischt abdampft in einem besonderen Apparat.

de Molon (3) giebt folgende Vorschrift für einen neuen *Dünger.* Man mischt mittelst successiver Lagen in einem verschlossenen Schuppen oder in Mistgruben gepulverte Calciumphosphate und Varec in den für die Gährung geeigneten Verhältnissen und läfst 6 Wochen bis 2 Monate hindurch gähren, je nachdem die Jahreszeit kälter oder wärmer ist. Wenn hiernach die Zersetzung noch nicht vollständig eingetreten, mischt man von Neuem die Schichten, wonach nun der Varec gänzlich zersetzt wird.

(1) Chem. News 29, 268. — (2) Dingl. pol. J. 224, 220. — (3) Compt. rend. 89, 631.

C. v. Than (1) kommt in Seinen Versuchen über die Zerstörung von *Fäulnifsstoffen* durch Erhitzen allein oder bei gleichzeitiger Gegenwart von Carbolsäure zu folgenden Schlüssen. 1) Eine Erwärmung auf 97° oder 137° für sich verzögert zwar die Fäulnifs auffallend, hebt sie aber nicht vollständig auf; 2) erfolgt hingegen das Erhitzen auf 137° in Gegenwart von Phenoldämpfen, so verlieren sämmtliche Fäulnifsorganismen ihre Lebensthätigkeit dauernd. Um diese Dämpfe gehörig wirken zu lassen, hat Derselbe auch einen *Desinfectionsapparat* durch C. Crofs construiren lassen, der eine eingehende Beschreibung erfährt.

J. Soyka (2) stellte eine Anzahl von Versuchen an in Rücksicht auf den Einflufs des *Bodens* für die *Nitrification organischer Abfallstoffe*. Alkalireicher Boden (von Kalk oder Kali) begünstigt erheblich die Nitritbildung, ebenso erheblich die Porosität des Bodens, sowie die Verdünnung der Massen und die Ventilation. Auch Ozongehalt der Luft scheint die Nitrification zu begünstigen.

E. Reichardt (3) berichtet über *Reinigung* von *Abfallwasser*.

Derselbe (4) hat einen Aufsatz über ansteckende Krankheiten und die *Desinfection* geschrieben.

A. Tedesco (5) empfiehlt zur *Desinfection* das *Aluminiumsulfat* des Handels, welches zweckmäfsig durch Aufschliefsen von *Bauxit* unter Druck mittelst Kammersäure von 51 bis 52° B. dargestellt wird. Die schwefels. Thonerde empfiehlt sich deshalb besonders, weil 1) sie das Ammoniak fortschafft, 2) das sich ausscheidende Thonerdehydrat mit den suspendirten Bestandtheilen einen ziemlich festen Niederschlag bildet und 3) die organische Zelle unter begieriger Absorption von Thonerde ihre Vegetationskraft verliert und mithin zur Fäulnifserregung nicht mehr dienen [illegible]

(1) Ann. Ch[illegible] — (2) Chem. Contr. 1879, 137, 186, [illegible] — (4) Arch. Pharm. [3] 14, 385. — ([illegible]

E. Rennard (1) empfiehlt *Terpentinölwasser* für desinficirende Zwecke (2).

Nach Berichten von Mehlhausen und Wernich (3) ist *schweflige Säure* das vortheilhafteste *Desinfectionsmittel*. 4 bis 7 Vol.-Procente der Säure verhindern die Bildung von *Bacterien* völlig.

Animalische Nahrungsmittel und Abfälle.

Lami (4) untersuchte, in welcher Weise die Production der *Milch* von dem Melken der Kühe abhängig sei. Er fand, dafs durch häufiges Melken die Menge der Buttertheilchen in der Milch vermehrt wurde und schliefst daraus, dafs die Kuh von ihrer eigenen Milch zehre, sobald keine Gelegenheit zum Ablassen geboten werde. Diefs fand Er dadurch bestätigt, dafs auch die Buttermenge nach dem Fasten verringert wurde und ist in diesem Falle die Milch schwach sauer.

A. Wynter Blyth (5) hat eine gröfsere Untersuchung über *Milch* ausgeführt. Er entdeckte in der normalen Milch zwei *Alkaloïde*, welche aus derselben nach der Entfernung von Caseïn und Albumin entweder durch Phosphorwolframsäure, oder Phosphormolybdänsäure, oder Quecksilberoxydnitrat gefällt werden konnten. Zu dem Ende wurde ein Liter Milch in drei Theile getheilt, aus dem ersten Theil das Caseïn mit Hülfe von Essigsäure und sodann Kohlensäure gefällt, die Molken abgehoben, das Caseïn auf ein Sieb gegeben und die gesammten Flüssigkeiten zur Fällung der zweiten Portion Milch benutzt. Auch die dritte konnte mit den so erhaltenen Molken noch gefällt werden. Durch Kochen fiel aus diesen sodann das Albumin aus und wurde auch das auf dem Sieb verbliebene noch aufgekocht und

(1) Russ. Zeitschr. Pharm. **18**, 1. — (2) Vgl. Kingzett, JB. f. 1876, 106. — (3) Pharm. J. Trans. [3] **9**, 1041, 1042. — (4) Compt. rend. **89**, (5) Chem. Soc. J. **35**, 530; Pharm. J. Trans. [3] **9**, 987.

die gewonnene Flüssigkeit dem Filtrat von Albumin hinzugefügt. Dieses gab sodann mit Quecksilberoxydnitrat (wie es für Harnstofffällungen benutzt wird) einen flockigen Niederschlag (früher schon als *Lacto-proteïn* gekannt), der aus den beiden Alkaloïden: *Galactin* und *Lactochrom* bestand, neben Spuren von Albumin und Harnstoff. Um die neuen Körper zu erhalten wurde der Niederschlag mit Schwefelwasserstoff zersetzt und dem Filtrat Bleiacetat hinzugefügt, worauf das (weifse) *Bleisalz* des Galactins von der Formel $(PbO)_{23}C_{54}H_{78}N_4O_{45}$ (1) ausfällt. Das aus diesem erhaltene freie *Galactin* erscheint als eine weifse zerreibliche, nicht krystallinische, in Alkohol nicht, dagegen in Wasser lösliche Masse, welche mit den allgemeinen Alkaloïdreagentien Niederschläge giebt. Das Galactin ist zu 2 bis 15 Proc. in der Milch enthalten. — Das entbleite Filtrat von dem besprochenen Bleisalz läfst auf Zusatz von Quecksilberoxydchlorid das *Quecksilberoxydsalz* des *Lactochroms* $(HgOC_6H_{18}NO_6)$ fallen, woraus die freie Base in Form hell orangerother, harziger Massen ausfällt, die bei 100° weich werden, die ziemlich leicht in Wasser und in heifsem Alkohol löslich sind und aus der erkaltenden alkoholischen Lösung leicht ausfallen. Das Lactochrom scheint in der Milch in viel geringerem Mafse als das Galactin, nämlich von 0,0001 bis 0,1 Proc., enthalten zu sein, indefs konnte die wirkliche Menge nicht durch ein sicheres Reagens festgestellt werden. — Aufser diesen Substanzen enthält die Milch noch *Butterstoffe*, welche, nachdem Caseïn, Albumin und Alkaloïde nach Obigem fortgeschafft, aus der mittelst Ammoniak alkalisch gemachten Flüssigkeit durch Tannin zu fällen sind. Man verfährt im Uebrigen derart, dafs die getrockneten Tanninniederschläge mit Bleiglätte bei Gegenwart von Alkohol behandelt, diese Gemische durch kochenden letzteren sodann ausgezogen, die Filtrate zur Trockne verdampft, mit Wasser aufgenommen, mit Thierkohle digerirt und nach dem Filtriren wieder verdampft werden. Aus dem erhaltenen braunen Extract liefs sich mittelst

(1) Im Text steht $(PbO_{23})C_{54}H_{78}N_4O_{45}$, offenbar ein Druckfehler (*F.*).

absolutem Alkohol eine kleine Menge weifser Krystalle von der empirischen Formel CH_3O_6 ausziehen, während der Rest einen in Alkohol nicht, in Wasser jedoch in allen Verhältnissen löslichen Körper darstellte, welcher Kupferlösung beim Kochen, Goldchlorid bei gewöhnlicher Temperatur reducirte, neutral war und einen schwach bitteren Geschmack besafs. Diese braune Masse gab die empirische Formel $C_3H_3O_4$. — Aufserdem führt Derselbe eine Reihe von *Milchanalysen* an. Er betont, dafs der höchste Procentgehalt an *Albumin* von Ihm zu 1,345 Proc. (im Mittel 0,77 Proc.), von *Caseïn* 4,8 Proc. (im Mittel 4 Proc.) gefunden wurde.

L. Manetti und G. Musso (1) geben folgende Analysen der Zusammensetzung von *Milch* und *abgeschäumten Molken*. Letztere werden auf die Weise bereitet, dafs man die nach der Gewinnung des Käses hinterbleibenden Molken erhitzt, den sich bildenden sandigen Schaum (süfser Vorbruch) abnimmt, der Flüssigkeit Molkenferment (agra) hinzufügt und abermals die sich bildenden weifsen Flocken (saurer Vorbruch) wegnimmt. Durch Gährung dieser abgeschäumten Molken bildet sich das *Molkenferment* :

(1) Landw. Vers.-Stat. **22**, 429.

	I.				II.			
Stickstoff :	Milch 0,580	abgeschäumte Molken 0,059			Milch 0,597		abgeschäumte Molken 0,064	
Bezeichnung der Bestandtheile	I. Milch	I. abgesch. Molken	II. Milch	II. abgesch. Molken	III. abgesch. Molken	IV. abgesch. Molken	V. abgesch. Molken	VI. abgesch. Molken
Sp. G. bei 15°	1,0326						1,0281	1,0233
Wasser	88,930	93,352	89,052	93,971	94,200	93,774	93,606	94,600
Fester Rückstand	11,070	6,648	10,948	6,029	5,800	6,226	6,394	5,400
Stickstoff (in mg)	551	85	561	93	70	76	75	94
Milchzucker	4,979	5,176	4,633	4,770	4,505	4,840	5,151	4,636
Gesammtsäure (als Milchsäure berechnet)	0,109	0,198	0,080	0,096	0,104	0,146	0,090	0,082
Fett	2,026	0,026	1,763	0,042	0,031	0,035	0,035	0,038
Asche	0,736	0,570	0,768	0,592	0,468	0,536	0,572	0,473
Kali	21,697	32,991	25,191	33,948	.	.	.	25,360
Natron	9,211	13,895	7,424	13,316	.	.	.	14,022
Kalk	27,181	16,710	25,771	20,310	.	.	.	20,720
Magnesia	3,349	0,451	2,129	0,374	.	.	.	0,260
Eisenoxyd	0,433	0,132	1,332	0,145	.	.	.	1,330
SO_3	2,169	1,246	2,243	1,469	.	.	.	5,470
P_2O_5	26,210	18,810	25,249	15,306	.	.	.	17,040
Chlor	11,101	15,946	10,165	15,447	.	.	.	15,850
Summe	100,351	99,994	100,185	100,235	.	.	.	100,102
Kohlensäure	4,030	6,106	4,778	2,839	.	.	.	3,090.

Hiernach enthalten die Molken bis etwa 1/7 von dem in der Milch vorhandenen Stickstoff, welcher zum grofsen Theil von Peptonen herrührt; sie sind etwas reicher an Milchzucker wie die Milch, enthalten sehr wenig Fett und beträgt der Aschengehalt ungefähr 3/4 desjenigen der Milch.

E. Meifsl (1) hat Untersuchungen über Verfälschungen des käuflichen *Butter*schmalzes veröffentlicht, hauptsächlich mit Hülfe des Reichert'schen Verfahrens (2). Nach Mittheilung zahlreicher Analysen kommt Er zum allgemeinen Schlufs, dafs ein Butterfett, dessen Destillat (nach der Verseifung unter Hinzufügung von etwas Alkohol und Destillation mit verdünnter Schwefelsäure, nachdem letzterer zuvor abgedunstet war, gewonnen) von 5 g 27 ccm Zehntelnormal - Kalilauge und darüber verbraucht, als unverfälscht erklärt werden kann.

J. Martenson (3) hat den *Succus Carnis*, einen in Petersburg in den Handel gebrachten *Fleischsaft* untersucht. Derselbe wird durch Auspressen von zerkleinertem Rindfleisch und Filtration des Saftes bereitet; er enthielt : Albumin (3,86 Proc.), Zucker (0,30 Proc.), Leim, Kreatin, Inosin (zusammen 1,96 Proc.), *Inosinsäure* als Kaliumsalz, Milchsäure, Oxyhämoglobin und wenig Kohlensäure; in den Aschenbestandtheilen ferner : Chlorkalium, Chlornatrium, Calcium- und Magnesiumsalze, Eisen, Phosphorsäure (0,064 Proc.) und Schwefelsäure. — Ein anderer, aus America eingeführter Fleischsaft („Valentine's preparation of Meat Juice") enthielt nur 0,096 Proc. Albumin.

A. Almén (4) hat Analysen des Fleisches einiger *Fische* veröffentlicht.

A. Villiers (5) bringt die Analyse eines *Honigs* aus *Aethiopien*, welcher dort *Tazma* genannt und von den Eingeborenen als Heilmittel gegen Halsübel benutzt wird. Er wird durch ein mosquitoähnliches Insect ohne Wachs bereitet und hat folgende Zusammensetzung :

(1) Dingl. pol. J. **232**, 229. — (2) Dieser JB. S. 1075. — (3) Russ. Zeitschr. Pharm. **18**, 385. — (4) Ber. 1879, 1725 (Corresp.). — (5) Compt. rend. **88**, 292.

Wasser	25,5	Proc.
Gährungsfähiger Zucker (Lävulose mit 1/60 Glucose, ausgenommen Rohrzucker)	32	„
Mannit	3	„
Dextrin	27,9	„
Asche	2,5	„
Verschiedene Substanzen; Verlust	9,1	„
	100,0.	

Der Zucker wurde in gewöhnlicher Weise, Mannit nach der Gährung des Honigs und Aufnehmen in Alkohol durch Verdampfen und endliches Behandeln des Rückstandes mit starkem Alkohol bestimmt, welcher den *Mannit* als krystallinisches Präcipitat hinterläſst. Aus der nicht gährungsfähigen Materie konnte nach dem Verdampfen zum Syrup, Verdünnen eines Theils desselben mit conc. Schwefelsäure und sodann einer groſsen Menge Wasser, wodurch das *Dextrin* in Glucose verwandelt wurde, letzteres in dieser Form bestimmt werden. — Auſser den besprochenen Substanzen enthielt der Honig eine kleine Menge eines scharfen stickstofffreien Körpers.

Nach B. Harras (1) bringt man zur Anfertigung von *Elfenbein-Imitation* 75 g Leimlösung (aus 100 g Leim in 1 l Wasser), 200 g Cellulosebrei (aus 50 g gebleichter Cellulose und 3,5 l Wasser), 200 g Wasser und 250 g fein gesiebten Gyps in einem irdenen Gefäſse zusammen, fügt 200 g Alaunlösung hinzu (aus 50 g Alaun in einem l Wasser), mischt und trägt die Masse löffelweise in eine mit einem Gemisch aus gleichen Theilen Gänse- und Schweinefett ausgeriebene Metallform ein und läſst bis zur Verdickung stehen. Man preſst hierauf mit überdeckter Leinwand ab, läſst ganz erstarren, reinigt das aus der Form genommene Stück mit heiſsem Wasser vom Fett und tränkt es nach dem Trocknen mit einem Gemisch gleicher Thl. Wachs und Stearin. Endlich wird der Abdruck gebürstet.

(1) Dingl. pol. J. **221**, 286.

Vegetabilische Nahrungsmittel und Abfälle.

C. Bögel (1) zieht zur Reinigung von *Zuckerkalk* oder *Rohzucker* diese Körper mit Glycerin aus, welches Alkalien, alkalische Erden, organische und anorganische Salze sowie Farbstoffe daraus aufnimmt, worin sie selbst aber unlöslich sind. Nach dem Abschleudern des anhängenden Glycerins wäscht man mit etwas Alkohol oder heifsem Wasser (Zuckerkalk) ab.

P. Casamajor (2) empfiehlt für die *technische Bestimmung* von *Zucker* eine weniger genaue, aber sehr rasch auszuführende saccharimetrische Probe von Dumas (3), die früher einmal in Gebrauch war und folgendermafsen ausgeführt wird. Als Normallösung dient eine gesättigte alkoholische Zuckerlösung, welche am Gay-Lussac'schen Alkoholometer 74 Proc. bei 15^0 zeigt. Wird nun diese gesättigte Lösung mit rohem Zucker in Berührung gebracht, so nimmt dieselbe Unreinigkeiten, aber keinen Zucker auf, wird natürlich dadurch um so dichter, je unreiner der Rohzucker war und können die so gewonnenen kleineren Procentzahlen direct von 74 abgezogen werden. Unlösliche Verunreinigungen, wie Sand und dergleichen, lassen sich durch diese Methode natürlich nicht nachweisen. — Wird bei einer anderen Temperatur als 15^0 operirt, so ist die Normallösung vor der Operation auf ihre Gerade zu prüfen. — Statt des Aethylalkohols läfst sich zweckmäfsiger Methylalkohol als Lösungsmittel für die Normallösung verwenden.

A. R. Leeds (4) hat *Zucker*syrupe durch Einwirkung von ozonisirtem Sauerstoff gebleicht; eine weitere Wirkung war nicht zu constatiren.

Die Abhandlung von C. Vincent (5) über die technische Darstellung des *Chlormethyls* ist auch in ein anderes Journal (6) übergegangen. — E. Duvillier und A. Buisine (7) bemerken

(1) Dingl. pol. J. **234**, 342. — (2) Chem. News **40**, 74, 97, 107, 180. — (3) Vgl. die JB. f. 1871, 1088 (Moigno) angeführte Abhandlung. — (4) Chem. News **40**, 86. — (5) JB. f. 1878, 1185. — (6) Chem. News **39**, 107. — (7) Compt. rend. **89**, 48, 709.

dazu, daſs nicht allein Trimethylamin, sondern auch andere Stoffe (*Monomethylamin*, *Monopropylamin*, *Monoïsobutylamin* und *Dimethylamin*) und zwar in erheblicher Menge, unter den Destillationsproducten der *Melasse* vorkommen; wogegen Vincent (1) dieſs bestreitet und Sein aus letzterer gewonnenes Trimethylamin als technisch rein bezeichnet.

H. Moisson (2) verkohlt den von den *Zucker*fabriken abflieſsenden *Scheide* und *Saturationsschlamm* und empfiehlt die so erhaltene (sehr kalkreiche, bis zu 78,5 Proc.) schwarze Masse als schwarze Anstrichfarbe zu verwerthen.

H. Pellet (3) bringt Analysen von *Zucker* aus *Sorgho* und *Mais*:

	Sorghozucker	Maiszucker
Zucker	93,05 Proc.	88,42 Proc.
Glucose	0,41 „	4,03 „
Wasser	1,72 „	1,46 „
Asche	0,68 „	1,46 „
Organische Stoffe . .	4,14 „	3,58 „

Nach W. Kette (4) lassen sich aus den Abwässern der *Kartoffelstärke*fabriken durch Versetzen mit Salzsäure der gröſste Theil der im Kartoffelfruchtsaft gelösten *Proteïnstoffe* als flockiger Niederschlag ausfällen; dieselben können nach dem Abwaschen als Viehfutter benutzt werden.

W. Langbeck (5), W. Smith (6), sowie A. Mc Dougall (7) machen auf die Explosionen (8) in *Mehl*mühlen aufmerksam, ohne wesentlich neue Erklärungen dafür zu geben. Smith empfiehlt als Schutz die Anwendung einer Sicherheitslampe. — Auch J. F. Peckham (9) berichtet über denselben Gegenstand.

K. Birnbaum (10) berichtet über Darstellung und Zusammensetzung von *Kleberbrot*, welches in Paris und Mannheim

(1) Compt. rend. **89**, 238, 788. — (2) Chem. Centr. 1879, 697. — (3) Dingl. pol. J. **234**, 341. — (4) Dingl. pol. J. **234**, 494. — (5) Chem. News **39**, 191. — (6) Daselbst **39**, 222, 249. — (7) Daselbst **39**, 238. — (8) JB. f. 1872, 1020; f. 1873, 1067. — (9) Chem. News **40**, 59. — (10) Dingl. pol. J. **233**, 322.

für Diabeteskranke angefertigt wird. In Paris setzt man dem lufttrocknen Kleber etwa 5 Proc. Mehl hinzu, um ihn danach mahlen zu können und ihn dann mit Wasser und Hefe auf Brot zu verbacken, während in Mannheim der Kleber 24 Stunden lang unter Wasser liegen bleibt, wonach er zertheilt und dann mit Sauerteig gemischt werden kann. Uebrigens verfertigt man auch hier Kleberbrot mit 10 Proc. Mehl oder 10 Proc. Weizenkleie, sowie Brot von Kleber mit geeignet zubereiteten Mandeln oder Inulin. Die Mandeln werden nach dem Zerkleinern mit Hülfe von Lösungsmitteln sowohl von Zucker, als auch zuckerbildenden Substanzen befreit und das Inulin (aus Cichorienwurzeln) benutzt man auf Grund einer Beobachtung von Dragendorff, wonach dasselbe im Organismus der Kranken nicht in Zucker verwandelt wird. Die Brote haben folgende quantitative Zusammensetzung :

Bestandtheile	Kleberbrot aus Paris			Kleberbrot aus Mannheim				
	Biscuit de gluten rond (Boussingault)	Biscuit de gluten fendu (Boussingault)	Kleberbrot P. Ossian Henry	Kleberbrot	Kleberbrot mit 10 Proc. Mehl	Kleberbrot mit 10 Proc. Kleie	Kleber-Mandelbrot	Kleber-Inulinbrot
Proteinsubstanzen [1]	44,9	22,9	57,62	76,37	74,50	73,44	57,31	58,31
Kohlehydrate . .	40,2	61,9	29,71	10.53	12,70	12,81	12,67	27,24
Fette	3,6	3,1	1,61	2,00	1,80	2,92	19,06	2,55
Asche	2,2	1,4	1,46	2,63	2,60	2,10	3,76	3,15
Wasser	9,1	10,7	9,60	8,47	8,40	8,73	7,20	8,75
	100,0	100,0	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00

[1]) Aus dem Stickstoffgehalt unter der Voraussetzung berechnet, dafs Eiweifs 16 Proc. N enthält.

Nach einer Mittheilung von F. Filsinger (1) werden dem *Branntwein* die letzten Reste von Fuselöl und anderer fremdartig riechenden Stoffe durch Destillation über etwas essigs.

(1) Chem. Centr. 1879, 766.

Natrium weggenommen. Für eine Blase von 150 bis 200 l Füllraum genügen 5 kg des Salzes und reichen dieselben für 10 bis 15 Operationen aus. — Die Regeneration des gebrauchten essigs. Natriums geschieht durch Auflösen in Wasser, Filtriren mit etwas Kohle und Schmelzen.

Analysen von W. Cronquist (1) haben dargethan, dafs die Verunreinigungen des mit Kohle gereinigten *Branntweins* nicht, wie vielfach angenommen, 6 bis 8 Proc., sondern 0,4 bis 0,6 Proc. betragen.

Nach W. Schultze (2) soll die *Maischtemperatur* 70° und die *Maischdauer* 10 bis 20 Minuten betragen. Eine Erhöhung der Temperatur beeinträchtigt die Ausbeute an Malzextract, während eine Erniedrigung dieselbe zwar erhöht, allein auch eine längere Dauer des Maischens beansprucht. Hiernach hat V. Griefsmayer (3) sich ein *Maischverfahren* patentiren lassen, wonach $^2/_3$ bis $^3/_4$ der Schüttung mit der Hälfte des zum Gusse nöthigen, in der Pfanne auf 50° erwärmten Wassers eingemaischt werden, von der zweiten Hälfte des letzteren nach dem Erhitzen zum Sieden bis zur Temperatur von 70° zugelassen, nun die ganze Maische (Dick- wie Lautermaische) in der Pfanne zum Sieden erhitzt und 40 bis 50 Minuten darin erhalten, danach wieder in den Maischbottig abgelassen (dessen Inhalt inzwischen nicht unter 58° abgekühlt sein darf) und bis zur Temperatur 70 bis 67° gekühlt wird. Jetzt wird der Rest der Schüttung hinzugefügt und die Temperatur der Maische so regulirt, dafs dieselbe nach $^3/_4$ Stunden 65° zeigt. Nach der Abläuterung werden dann noch drei Nachgüsse mit Wasser von 80° anfangend bis 90° gemacht.

C. Weigelt (4) untersuchte *Moste* aus dem Jahrgang 1877, die unter verschiedenem steigendem Druck von der Presse abgeflossen, sowie *Weine*, die aus diesen bereitet waren, auf ihren Gehalt an festen Bestandtheilen. Bei den Mosten bleibt bei steigendem Druck anfangs der Zuckergehalt constant und

(1) Ber. 1879, 1726 (Corresp.). — (2) Dingl. pol. J. **231**, 53. — (3) Daselbst **231**, 56 (1). — (4) Landw. Vers.-Stat. **24**, 13.

nimmt erst bei beträchtlich erhöhtem Druck merklich ab, Gerb- und Farbstoff zeigen dagegen eine constante Zunahme, die Gesammtsäure eine Abnahme. Die aus den respectiven Mosten bereiteten Weine zeigen kaum noch eine Zunahme von Gerb- und Faserstoff, der Zucker bleibt fast constant, der Alkohol zeigt anfänglich Zu-, später Abnahme, die Asche und namentlich der Gesammt-Weinstein eine Zunahme.

Berthelot (1) hat zwei alte *Portweine* (von 100 und 45 Jahren) auf ihren Gehalt an fixen Bestandtheilen, sowie Alkohol untersucht; Sie enthielten :

	Wein von 100 Jahren	Wein von 45 Jahren
Reducirender Zucker	1,25 Proc.	3,15 Proc.
Rohrzucker	0,04 „ (?)	0,53 „
Freie, nicht ätherificirte Säuren	0,51 „	0,52 „
Aetherificirte Säuren	0,27 „	0,28 „
Kaliumditartrat	0,03 „	0,04 „
Glycerin und Rest	1,16 „	0,98 „

Hiernach war also nur der Gehalt an Zucker erheblich verschieden; der *Alkohol*gehalt betrug beim hundertjährigen 19,8 Volum- oder 15,9 Gewichtsprocente, beim fünfundvierzigjährigen Wein 20,1 Volum- oder 16,1 Gewichtsprocente. Da dieser Gehalt ungefähr demjenigen des jungen Weines (19 bis 23 Volumprocente) gleichkommt, so läßt sich schließen, daß der Alkohol des Weines während des Liegens keine Veränderung erfährt. Der fünfundvierziger Wein enthielt außerdem 44,7 ccm Luft, welches der völligen Sättigung desselben mit Luft gleichkommt.

E. Pollacci (2) kommt in einer größeren Abhandlung über das *Gypsen* des *Weines* und *Mostes* zu folgenden Schlüssen. Das sich dabei bildende *Kaliumsulfat* ist das *saure* und nicht das neutrale; die Menge desselben beträgt 1 g im l, sofern das Gypsen beim fertigen Wein vorgenommen wurde, sie kann aber

(1) Compt. rend. 88, 625; Ann. chim. phys. [5] 18, 390. — (2) Gazz. chim. ital. 9, 37.

auf 5 bis 6 g steigen, wenn man den Gyps mit der Traube gähren läfst. Unabhängig von dem Gehalt an Kaliumdisulfat sind die gegypsten Weine sehr reich an schwefels. und weins. Calcium. Zuweilen tritt eine Reduction des Gypses unter Entbindung von Schwefelwasserstoff und Bildung von Aethylmercaptan in wechselnden Verhältnissen ein, je nach der angewendeten Menge Gyps und Dauer der Gährung; dieses Mercaptan bildet sich auch häufig in geschwefelten Weinen. In geringer Menge erzeugt, verhindert der Schwefelwasserstoff die Gährung nicht, hingegen wird dieselbe sogleich aufgehoben, sowie man eine gröfsere Menge des Gases auf Most oder eine andere gährende Flüssigkeit wirken läfst. Die mit Gyps oder reinem Calciumsulfat vergohrenen Weine sind saurer, wie die gleich, aber ohne Sulfat bereiteten.

Balland (1) berichtet über den *Palmwein* von Laghouat (*Lakmi* der Araber), welcher aus dem Saft des mindestens 40 Jahre alten Palmbaumes gewonnen wird; er zeigt folgende Zusammensetzung:

Wasser	88,80	Proc.
Alkohol	4,38	„
Kohlensäure	0,22	„
Aepfelsäure	0,54	„
Glycerin	1,64	„
Mannit	5,60	„
Zucker (ausgenommen Rohrzucker)	0,20	„
Gummi	3,80	„
Mineralsubstanzen	0,30	„
	100,00.	

Nach M. Blas (2) läfst sich mit Hülfe von Eisenchlorid nur 0,075 bis 0,1 g *Salicylsäure* in einem l *Biere* nachweisen, dahingegen eine viel geringere Menge derselben, wenn man nach dem Genufs des letzteren den *Harn* darauf untersucht. Es finden sich nach Verlauf einiger Stunden in diesem 50 bis 60 Proc. der genossenen Salicylsäure und zeigt derselbe noch die Gegen-

(1) Compt. rend. **89**, 262. — (2) J. pr. Chem. [2] **19**, 43.

wart von 0,0012 Proc. an. 0,025 g der Säure kann man auf diese Weise im l Biere noch erkennen. Man versetzt zu dem Ende etwa drei Stunden nach dem Genufs des letzteren 20 ccm Harn mit einigen Tropfen Eisenchlorid, um die phosphors. Salze auszufällen und sodann erst mit einem weiteren Tropfen, welcher nun die intensive Violettfärbung zeigt. Nach Demselben mufs man zur Conservirung dem leichten *Biere* 0,05, sowie dem schweren 0,2 g (in der heifsen Jahreszeit noch mehr) Salicylsäure hinzusetzen. Diese Menge ist der Gesundheit durchaus nicht schädlich.

A. Hilger (1) theilt eine Analyse von *Malztrebern* der *Bier*fabrikation mit. Der angeführte Zucker wurde durch Erhitzen des Materials in Druckflaschen bei 100° (während 24 Stunden) mit verdünnter Schwefelsäure aus Dextrin, Amylodextrin und Stärke erhalten, denen Spuren von Zucker beigemengt waren.

	Proc. Asche	Proc. Fett	Proc. Proteïn	Proc. Zucker
I. Dunkle Malztreber (von Darrmalz)	2,07	4,57	5,75	4,95
II. Helle Malztreber	1,91	5,64	6,02	6,30.

A. Almén (2) veröffentlicht Untersuchungen von *schwedischen Bieren.*

Skalweit (3) veröffentlicht einige *Bieranalysen.*

A. Claus (4) verdampft zur Nachweisung der freien *Weinsäure* im *Wein* denselben zur Syrupconsistenz, verdunstet den ätherischen Auszug, behandelt den Rückstand mit absolutem Alkohol, verdunstet, löst den Rückstand in Wasser und versetzt mit einer alkoholischen Lösung von Kaliumacetat, wodurch, wenn freie Weinsäure vorhanden war, Weinstein ausgefällt wird. Ist die gefundene Weinsäure nur einigermafsen erheblich, so läfst sie auf eine stattgefundene Verfälschung des Weines schliefsen, weil derselbe wesentlich nur durch Weinstein sauer erscheint.

R. Nolte (5), welcher beobachtete, dafs *Maiskörner* saure

(1) Landw. Vers.-Stat. **22**, 455. — (2) Arch. Pharm. [3] **15**, 521. — (3) Dingl pol. J. **231**, 557. — (4) Ber. 1878, 1832 (Corresp.). — (5) Compt. rend. **89**, 955.

Aschen geben, während die Aschen der Halme von Mais alkalisch sind, fand, dafs der Gehalt der Körner an sauren Phosphaten die Ursache der Erscheinung sind, dafs beim Glühen dieser Aschen Chlor entweicht, wodurch fast niemals letzteres darin gefunden wird. Man mufs daher zur Bestimmung des *Chlors* vor der Veraschung neutralisiren.

Entgegen den Beobachtungen von Holdefleis (1), wonach eine directe Titrirung des aus der *Stärke* gewonnenen Zuckers der *Kartoffeln* mit Fehling'scher Lösung nicht genau ist, führt Siewert (2) aus, dafs dennoch eine solche Bestimmung durchaus zuverlässig ausgeführt werden kann. Die zerschnittenen Kartoffeln (5 g) behandelt man hiernach zunächst mit einer $1^1/_2$procentigen Weinsäurelösung (100 ccm) einige (4) Stunden hindurch im Paraffinbade bei 112 bis 115°, zur Ueberführung der Stärke in die lösliche Modification, erhitzt dann von Neuem bei derselben Temperatur unter Hinzufügung von (30 Tropfen) conc. Schwefelsäure, verdünnt (bis zu $^1/_2$ l) und titrirt.

J. M. Eder (3) giebt folgende mittlere Zusammensetzung des *chinesischen Thees* :

I. 40 Proc. in Wasser lösliche Bestandtheile :

Hygroskopisches Wasser	10,0	K_2O	0,938
Gerbstoff	10,0	Na_2O	0,014
Gallussäure, Oxalsäure und etwas Quercetin	0,2	CaO	0,036
Boheasäure	0,1	MgO	0,051
Theïn	2,0	Fe_2O_3	0,024
Theeöl	0,6	Mn_3O_4	Spur
Eiweifskörper (wahrscheinlich Legumin)	12,0	P_2O_5	0,133
Gummiartige Substanzen, nebst Dextrin u. Zucker	3 bis 4	SiO_2	0,021
		SO_3	Spur
		CO_2	0,430
		Cl	Spur

Zusammen etwa 1,7 Proc. Aschenbestandtheile.

(1) Siehe die JB. f. 1877, 1090 erwähnte Abhandlung. — (2) Landw. Vers.-Stat. 24, 427. — (3) Dingl. pol. J. 231, 531.

II. 60 Proc. in Wasser unlösliche Bestandtheile :

Eiweifskörper		12,7	Na_2O	0,052
Aetherische Extractivstoffe 7,2 Proc.	Chlorophyll	1,8 bis 2,2	CaO	0,584
	Wachs	0,2	MgO	0,592
	Harz	3,0	Fe_2O_3	0,045
	Farbstoffe	1,8	Mn_3O_4	0,019
In Salzsäure fast lösliche Extractivstoffe		16,0	P_2O_5	1,031
			SO_3	0,046
Cellulose		20,1	SiO_2	0,680
K_2O		0,290	CO_2	0,744
			Cl	Spur.

Ein Aufsatz von C. Husson (1) beschäftigt sich mit *Kaffee, Thee* und *Cichorien*, sowie ihren Verfälschungen.

A. de Negri (2) schlägt vor, inländischen *Tabak* dadurch zu verbessern, dafs man die getrockneten Blätter im Vacuum unter 2 bis 3 atm Druck mit wässerigen Auszügen von ausländischem Tabak zusammenprefst.

Heizung und Beleuchtung.

H. W. Wiley (3) überzieht zur Verhütung des raschen Abbrennens der Kohle beim *elektrischen Licht* letztere mit einer Kupferplatte und zwar mittelst Stuck, indem nur das obere Ende freigelassen wird. Neben dem Vortheil der Haltbarkeit haben diese Kohlen auch noch den, ein stetiges Licht zu geben.

Ueber die technische Verwendung des *elektrischen Lichts* wird in der unten angegebenen Quelle (4) berichtet.

E. Stöhrer (5) hat einen *Kohlenlichtregulator* beschrieben.

W. Galloway (6) hat den Einflufs von *Kohlendunst* bei der *Explosion von Kohlenminen* untersucht. Er empfiehlt zur

(1) Ann. chim. phys. [5] 16, 419. — (2) Gazz. chim. ital. 9, 418. — (3) Sill. Am. J. [3] 19, 55. — (4) Chem. News 39, 273. — (5) Ann. Phys. [2] 6, 459. — (6) Lond. R. Soc. Proc. 28, 410.

Verhinderung der Explosionen Wasser in reichlicher Menge auf die Wege nach den Arbeitsplätzen zu sprengen.

F. Fischer (1) berichtet über *Heizversuche* im Dampfkesselbetriebe.

Derselbe (2) veröffentlicht Analysen von *Rauchgasen* der Retortenöfen.

Nach W. Göbel (3) wird das Ammoniak des *Leuchtgases* durch *Chlormagnesium* völlig zurückgehalten, so daſs dieses als Reinigungsmittel des Leuchtgases zweckmäſsig dienen kann. Aus gleichem Grunde darf das Salz indeſs zur Füllung von Gasuhren nur bei ammoniakfreiem Gase verwendet werden, da sonst die abgeschiedene Magnesia der Urheber der Zerstörung des Uhrwerks wird.

Derselbe (4) reinigt das rohe *Leuchtgas* der Fabriken derart, daſs Er ihm Ammoniakgas zuführt, damit allmählich erkalten läſst und dieses Gemisch mit gypshaltigem Wasser in einem Scrubber von bis zu 19° auswäscht. Hierdurch wird nicht nur Kohlensäure und Schwefelwasserstoff, sondern auch Cyan, Schwefelkohlenstoff und wahrscheinlich auch Kohlenoxysulfid vollständig entfernt.

K. Birnbaum (5) beschreibt einen Fall von eigenthümlicher Umwandlung eines eisernen *Gasleitungsrohres* in St. Johann bei Saarbrücken. Dasselbe war nach 10jährigem Gebrauch in eine spröde graphitähnliche Masse verwandelt, die 13 Proc. Kohlenstoff, nur 52 Proc. Eisen, etwas Schwefelsäure und Phosphorsäure enthielt. Die Röhre war mit Verbrennungsrückständen von Saarkohlen umgeben und scheint die Corrosion durch den Schwefelgehalt dieser letzteren mit Hülfe des atmosphärischen Sauerstoffs vor sich gegangen zu sein.

L. Prunier (6) erhielt als letztes Product nach der wiederholten Destillation des *Petroleums* ein *Kohlenwasserstoffg*…ch gevon der Formel $(C_6H_2)_n$, welches in Schwefelkohlenst…en Pe-

(1) Dingl. pol. J. 232, 237 u. 386. — (2) Dingl. pol. J. 232, 527. — (3) Dingl. pol. J. 231, 240, 279. — (4) Dingl. pol. J. 232, 180. — (5) Dingl. pol. J. 233, 460. — (6) Compt. rend. 89, 386.

Chloroform löslich ist. Hieraus läfst sich durch Behandeln mit chloroformhaltigem Alkohol ein weifser oder schwach gelblicher glänzender Kohlenwasserstoff ausziehen, der in feinen Nadeln krystallisirt und bei 260° schmilzt. Er ist sehr elektrisch, besitzt eine sehr intensive blaue Fluorescenz, löst sich fast nicht in warmem Alkohol, Aether und Chloroform, hingegen in Petroleum, Benzol oder kochender Essigsäure, sowie in kaltem Schwefelkohlenstoff. Seine Formel ist $C_{24}H_8$; er giebt zwei *Pikrate*, von denen das eine bei 185°, das andere bei 135° schmilzt.

L. Prunier und R. David (1) geben an, dafs die aus *amerikanischem Petroleum* (den höchstsiedenden Fractionen) dargestellten Körper *Petrocen* (2) und *Thallen* (3), sowie andere unter dem Namen *Carbocen* und *Carbopetrocen* bezeichnete derselben Abstammung, keine chemischen Individuen, sondern Gemenge seien. Sie bestehen wahrscheinlich aus Anthracen, Chrysen und Homologen derselben.

Vict. Meyer (4) hat ein Gutachten über eine Verordnung, betreffend den Verkehr mit *Petroleum* und dergleichen gegeben, in welchem ausgeführt wird, dafs das Entflammungsminimum desselben 36° betragen soll. — H. Hörler (5) hat in Folge dessen mit folgendem Apparat verschiedene Petroleumsorten auf ihre Entflammungstemperatur untersucht, namentlich in Rücksicht auf Form und Gröfse der Gefäfse und die verwendete Menge Substanz. Ein Glascylinder von 300 ccm Inhalt wird mit einem doppelt durchbohrten Korke versehen, durch welchen zwei Thermometer ragen, das eine bis nahezu auf den Boden des Gefäfses, das andere nur einige Centimeter in die Luft des Cylinders. In diesen giefst man 30 bis 40 ccm des Petroleums, verschlie[illegible]t derartig, dafs die Thermometer nirgends die Wände des Cylinders berühren, bringt ihn in auf etwa 40° erwärmtes Volu[illegible] eines Blechcylinders von 20 cm Durchmesser und einer [illegible]ie diejenige des Glascylinders um 10 cm übertrifft, wartet unter zeitweiligem Umschütteln, bis die Thermometer gleiche

(1) Bull. soc. chim. [2] **31**, 158. — (2) JB. f. 1876, 427. — (3) Daselbst, 421. — (4) Zürich, 1879. — (5) Dingl. pol. J. **234**, 52.

Temperatur zeigen, nimmt letzteren aus dem Wasser, schüttelt und führt sodann eine Glasröhre mit fein ausgezogener Spitze, woran ein kleines Gasflämmchen brennt, ein. Findet eine Entzündung statt, so wiederholt man den Versuch unter vorhergehender Hinzumischung von kaltem Wasser zum Blechcylinder bei successive niederer Temperatur so lange, bis kaum noch Entzündung erfolgt. Die so gefundene *Entflammungstemperatur* zeigte sich unabhängig von Gröfse des Gefäfses und verwendeter Oelmenge.

J. Biel (1) giebt folgende Zusammenstellung der Eigenschaften von *russischen* und *amerikanischen Petroleum*sorten (Kerosin) :

Untersuchte Sorte	Sp. G. bei 16°	Dampftension bei 35°	Verpuffungspunkt	Entzündungspunkt	Essenzen	Brennöl	Schweres Oel	Lichtstärke beim Niveauabstand von			
								6 cm	9 cm	12 cm	14 cm
		mm			Proc.	Proc.	Proc.				
Standard Oil . .	0,795	160	26°	30°	14,4	45,9	39,7	7	3,35	1,36	0,8
Astral Oil . . .	0,788	5	48	51	2,2	87,8	10	7	4,5	3,0	1,36
Kaiseröl . . .	0,789	13	44	46	5,5	80	14	7	6	3,0	1,36
Russisch Kerosin Nr. 0	0,803	201	26	29	33,5	66,5	—	7	6,25	4,45	3,7
„ Kerosin A	0,817	73	28	30	15,4	73,2	10,5	7	5,2	4	3
„ Kerosin B	0,822	45	30	35	12,8	78,3	8,4	7	5,7	3,2	1,65
„ Kerosin C	0,821	95	25	26	15,25	71,25	13,5	—	—	—	—

Hiernach erscheinen das amerikanische Astral-Oel, sowie das Bremer Kaiseröl als die besten Sorten. Zu gleicher Zeit liefert Derselbe den Beweis, dafs die Capillarität eines Kerosins (der Aufzug) unabhängig ist von seinem spec. Gewicht und nur abhängig von der Siedetemperatur und zwar um so gröfser, je niedriger diese ist und gilt dasselbe von dem Entzündungspunkt; es ist hiernach offenbar, dafs das russische Kerosin durch geeignete Fractionirung durchaus dem guten amerikanischen Petroleum gleichgestellt werden kann und mufs zu dem Ende seine Entzündungstemperatur auf mindestens 38° gebracht werden.

(1) Dingl. pol. J. **222**, 354; Russ. Zeitschr. Pharm. **16**, 162, 194.

A. Wagner (1) bespricht einige *Apparate*, welche zur Prüfung der Feuergefährlichkeit des *Petroleums* Eingang gefunden, sowie die Zusammensetzung einiger Petroleumsorten.

P. Schweitzer (2) hat einen Vortrag über *Petroleum* in seiner technischen Bedeutung gehalten, welcher indefs wesentlich Bekanntes bringt.

Das Journal Pharm. J. Trans. (3) bringt einen Aufsatz über *Petroleum* vom Caspischen See in Rücksicht auf die Gewinnung und Verarbeitung.

E. Sauerlandt (4) giebt eine Zusammenstellung der spec. Gewichte von *Paraffinen* aus *Ozokerit* vom Schmelzpunkt 65 bis 82°. Paraffin vom Schmelzp. 56° zeigt 0,913, von 61° 0,921, von 67° 0,927, von 72° 0,934, von 76° 0,940, von 82° 0,943 spec. Gewicht.

Oele; Fette; Harze; Theerproducte.

Nach J. Haag (5) giebt das von Bieber (6) empfohlene Reagens auf *Oele* mit *Wallnufsöl* statt eines weifsen ein orangegelbes Liniment.

O. Brenken (7) giebt Vorschriften zur Untersuchung mineralischer *Schmieröle*. Er bestimmt 1) das spec. Gewicht; 2) die Entzündungstemperatur (mittelst eines Porcellantiegels, den man auf ein Sandbad stellt, nach dem Erhitzen auf eine bestimmte Temperatur abnimmt und mit einer Flamme in Berührung bringt); 3) die unlöslichen Bestandtheile mittelst Behandeln mit dem gleichen Vol. Aether; 4) mit Natronlauge, von welcher 5 ccm (1,40 sp. G.) mit 10 ccm Oel geschüttelt keine Volumzunahme erfahren dürfen; 5) mit Salpetersäure (1,45 sp.

(1) Bayrisches Industrie- und Gewerbeblatt 1879, 82. — (2) A Lecture on Petroleum, Columbia 1879. — (3) Pharm. J. Trans. [3] **10**, 223. — (4) Dingl. pol. J. **231**, 363. — (5) Russ. Zeitschr. Pharm. **18**, 227. — (6) JB. f. 1877, 1220. — (7) Zeitschr. anal. Chem. 1879, 546.

G.), welche damit geschüttelt (20 ccm auf 5 ccm Oel) keine Temperaturerhöhung erfahren darf; 6) mit Schwefelsäure (1,53 sp. G.), welche (10 ccm auf ein gleiches Vol. Oel) nur hellgelb durch Schütteln mit dem Oel gefärbt werden darf und 7) endlich mit Wasser, das keine sauren Körper ausziehen und dessen Auszug nicht gefärbt sein darf. Bei Anwesenheit von Schleimtheilen erscheint letzterer milchig.

E. Schrader und O. Dumcke (1) empfehlen zum Bleichen von *Lacken* und *Oelen* das Hindurchsaugen oder Ueberleiten von ozonreicher Luft.

J. Freharne (2) berichtet über die mit der Abkühlung geschmolzener *Fette* verbundenen *thermischen Erscheinungen*. Wenn gleiche Mengen von Hammel-, Rinder-, Schweinefett, Butter und Palmöl in einer kleinen verschlossenen und mit Thermometer versehenen Glasflasche auf 100° erwärmt und alsdann unter gleichen Bedingungen der Abkühlung durch Strahlung überlassen werden, so sinkt die Temperatur regelmäfsig bis zu einem gewissen mit der Natur des Fettes wechselndem Punkt, um von da ab bis zu einem bestimmten Wendepunkt wieder zu steigen, der ebenfalls wieder von der Natur des Fettes abhängt und zwar am höchsten bei Hammelfett, am niedrigsten bei Butter und Palmöl liegt. Die zuerst erwähnten Wendepunkte liegen für

Hammelfett	bei	40,0°
Rinderfett	„	28,5
Schweinefett	„	26,5
Butter	„	23,5
Palmöl	„	21,0.

Drückt man Temperatur und Kühlungszeit durch Coordinaten aus, so erhält man den Verlauf der Kühlung dargestellt durch Curven, welche für die verschiedenen Fette charakteristisch sind.

A. Cahours und E. Demarçay (3) haben die *Säuren*, welche bei der Behandlung der rohen Fettsäuren, wie sie bei der Verseifung der neutralen Fette gebildet werden, neben

(1) Dingl. pol. J. 232, 384. — (2) Chem. News 37, 131. — (3) Compt. rend. 89, 331; Dingl. pol. J. 234, 321.

Kohlenwasserstoffen (1) durch überhitzten Wasserdampf entstehen, untersucht. Sie fanden : *Baldriansäure*, *Capronsäure*, *Oenanthylsäure* und *Caprylsäure*. Sie halten diese Säuren wie die Kohlenwasserstoffe für Zersetzungsproducte der *Oelsäure*.

Aus einer Mittheilung von E. Buri (2) über *Japantalg* geht hervor, dafs derselbe ein Gemisch mehrerer Glyceride ist, deren Fettsäure zum grofsen Theil aus *Palmitinsäure* besteht.

M. Buchner (3) erkennt die Verfälschungen des käuflichen *Wachses* mit *Ceresin* mittelst der spec. Gewichte. Letzteres hat die Dichte 0,858 bis 0,901, während Wachs 0,955 bis 0,959 zeigt. Ein verfälschtes Material hatte das spec. Gewicht 0,937.

D. Lindo (4) constatirte einen beträchtlichen Gehalt an *Zink* in mehreren *Kautschukwaaren*. Dasselbe wurde mittelst Verbrennen der Probe in einem mit Soda und Salpeter beschickten Tiegel, Auflösen der geglühten Masse in Essigsäure und Fällen mit Schwefelwasserstoff gefunden. Die Proben enthielten von 15 bis zu 60 Proc. Zink. Ein solcher Kautschuk ist natürlich unbrauchbar, da er gegen Säuren sich völlig widerstandslos erweist.

W. Abbott (5) vulkanisirt Tücher und Gewebe von *Kautschuk* durch Einwirkung von Schwefelchloriddämpfen.

C. Schwanitz (6) empfiehlt zur Bereitung von *vulkanisirtem Gummi*, welches in Fetten und Oelen nicht aufquillt, die Imprägnation mit folgenden Bestandtheilen. Zu 3 kg Paragummi werden 3 kg Schlemmkreide, 0,5 kg Glycerin von 1,23 sp. G., 0,1 kg Bleiglätte und 0,2 kg Schwefelblumen verwendet und wird die zwischen erwärmten Platten bearbeitete Masse in einem Glycerinbad der Einwirkung des Wasserdampfs von 2 atm und mehr Druck ausgesetzt.

W. Smith (7) empfiehlt als *Feuerlöschmittel* in *Theer*destillationsräumen das Ammoniakwasser.

(1) JB. f. 1875, 246. — (2) Arch. Pharm. [3] **15**, 403; vgl. diesen JB. S. 948. — (3) Dingl. pol. J. **221**, 272. — (4) Chem. News **29**, 99. — (5) Dingl. pol. J. **221**, 192. — (6) Dingl. pol. J. **222**, 92. — (7) Chem. News **29**, 190.

Nach C. Conradin ist es, wie Lunge (1) mittheilt, nicht nöthig, *Papier* behufs vegetabilischer Leimung ausschliefslich mit Thonerdesulfat (2) zu präpariren, sondern da nach Wurster (2) die Ueberdeckung der Papierfläche nicht aus harzs. Thonerde, sondern aus freiem Harz besteht, so läfst sich der gröfste Theil des Thonerdesulfats durch freie Säure ersetzen. Völlig indefs läfst sich dasselbe dadurch nicht substituiren, da ein Ueberschufs von freier Säure sowohl schädlich für die verwendeten Metallgefäfse, als auch für das Papier ist.

G. Lunge (3) fand, dafs die bekannte Zersetzung des *unterschwefligs. Natriums* mit *Chlor* nicht nach dem von Fordos und Gélis (4) angegebenen Schema : $Na_2S_2O_3 + 8Cl + 5H_2O = Na_2SO_4 + H_2SO_4 + 8HCl$ vor sich gehe, sondern je nach den verschiedenen Versuchsbedingungen der Technik *(Papierfabrikation, Bleicherei)* sehr wechselnd, im Allgemeinen aber nach der Gleichung : $2Na_2S_2O_3 + 2Cl = Na_2S_4O_6 + 2NaCl$ verlaufe, daneben indefs auch nach der ersteren. — Gélis (5) antwortet dagegen, dafs allerdings bei Beobachtung der von Ihm und Fordos eingehaltenen Versuchsbedingungen die Zersetzung der Körper nach der ersteren Gleichung von Statten gehe.

A. Mitscherlich (6) erzielt durch Einwirkung von saurem schwefels. Calcium auf *Holz* und ähnliche Pflanzentheile bei höherer Temperatur eine Auflösung der die *Cellulose* einschliefsenden Theile, unter Blofslegung der letzteren, wodurch dieselbe leicht ausgewaschen und verarbeitet werden kann.

S. de Luca (7) theilt die Analyse einer *faserigen Substanz,* welche in den Ausgrabungen von Pompeji gefunden wurde, mit.

Aus Versuchen von L. Gabba und O. Textor (8) über den Einflufs der chemischen Zusammensetzung des Wassers bei der Herstellung der *Rohseide* (Erweichung der Cocons in heifsem

(1) Dingl. pol. J. **231**, 459. — (2) Wurster, JB. f. 1877, 1224. — (3) Ber. 1879, 404; Monit. scientif. [3] **9**, 673, 1219. — (4) JB. f. 1847 u. 1848, 950. — (5) Monit. scientif. [3] **9**, 1028, 1220. — (6) Chem. Centr. 1879, 542. — (7) Compt. rend. **88**, 694. — (8) Ber. 1879, 17.

Wasser) geht hervor, dafs destillirtes und weiches Wasser den „Firnifs" (lösliche Substanzen) der Cocons auflöst und dadurch der Rohseide ein mattes dünnes Ansehen giebt, während harte (kalk- und magnesiahaltige) Wasser, die den „Firnifs" nicht auflösen, sondern nur erweichen, der Rohseide Glanz und Festigkeit verleihen. Eine in destillirtem Wasser ersponnene Seide war weich, trüb von Farbe und wenig elastisch, eine in einer Lösung von kohlens. Natrium grün und glänzend, während eine in Gyps ersponnene sich zwar durch Härte aber geringe Elasticität auszeichnete. Die mit hartem Wasser bereitete Seide ist hiernach nur als Rohseide, keineswegs aber für den Stofffabrikanten zweckdienlich, da diese den Kalkgehalt derselben, den sie mechanisch einschliefst, wieder zu entfernen haben.

Zum Weifs*gerben* von *Leder* aus *Schafmägen* empfiehlt E. Tiret (1) 4,5 kg der durch Abschaben und Bürsten vorbereiteten Magen in einen aus folgenden Ingredienzien gebildeten Teig zu bringen : 225 g Alaun, 2,25 l Wasser, 680 g Weizenmehl, 12 Eidottern und 150 g conc. Glycerin. Man läfst danach alles einen Tag lang stehen, ringt die Mägen aus und trocknet sie unvollständig. Nachdem ihnen dann die betreffende Form gegeben, reibt man sie mit etwas Leinsamenöl ein und trocknet sie nun vollständig.

E. Ador (2) bewirkt eine Beschleunigung des *Gerbens* von *Häuten* mit Hülfe von Phosphorsäure, welche das durch das Tannin gefällte Eiweifs wieder auflöst und die Haut sehr rasch schwellt. 0,678 g Phosphorsäure lösen das von 1 g Tannin gefällte Eiweifs wieder auf und werden in Folge dessen 3,3 g der Säure auf 1,880 kg Eichenrinde zu 1 kg Fellen (von Kälbern) angewendet. Die Häute sollen durch diefs Verfahren sehr schön und dauerhaft werden.

R. Procter (3) bestimmt *freie Säuren* (fette organische und Schwefelsäure, Chlorwasserstoff u. s. w.) in *Gerbflüssigkeiten* durch Hinzufügung von Kalkwasser zur klaren filtrirten Unter-

(1) Dingl. pol. J. **231**, 95. — (2) Arch. ph. nat. [3] **1**, 270; Monit. scientif. [3] **9**, 668. — (3) Chem. News **40**, 264.

suchungsflüssigkeit, bis ein bleibender Niederschlag entsteht. Calciumtannat ist löslich in freien Säuren und bildet sich daher nicht eher eine Abscheidung davon, bis diese gebunden sind.

R. Nichols (1) hat die Zerstörung von *ledernen Büchereinbänden* begründet gefunden in der Absorption von Ammoniumsulfat und Schwefelsäure. Die Quelle dieser Körper findet Er in den durch die Verbrennung von schwefelhaltigen Kohlen in geheizten Räumen sowie von Leuchtgas erzeugten Gasen.

E. Savery (2) bereitet aus *Papier* auf folgende Weise eine vulkanisirte Faser als Ersatz für *Leder*, *Kautschuck* u. s. w. Dasselbe wird mit einer Lösung von Chlorzink, Chlorcalcium, Chlormagnesium oder Chloraluminium imprägnirt und nach dem Auswaschen 24 bis 48 Stunden in conc. Salpetersäure gelegt.

E. H. Micklewood, G. P. Friend und W. Rabley (3) gewinnen künstliches *Leder* aus Lederabfällen. Diese (100 kg) werden mit 6 bis 9 kg Alkali behandelt, nach dem Aufquellen ausgewaschen und zu einer breiartigen Masse zerkleinert. Aus dieser werden Blätter gepreſst, die mit einer kochsalzhaltigen Gerbstofflösung gegerbt werden.

A. Kielmeyer (4) bringt einen geschichtlichen Aufsatz über die Entwickelung der *Färberei*, *Druckerei* und *Bleicherei*.

J. H. Bicket (5) hat die schon von Mills (6) beobachtete Dissociation von *Farbstoffsalzen* weiter verfolgt und constatirt, daſs eine wässerige Lösung von *Rosanilinsalz* (Acetat oder Hydrochlorid), welche 0,0003 g Salz im l enthielt, sich vollkommen durch 1/2stündiges Kochen entfärbte. Beim Abkühlen auf — 17° und nachherigem vorsichtigem Schmelzen zeigte sie wieder eine rothe Farbe. — *Mauveïnacetat*, im obigen Verhältniſs gelöst, entfärbte sich gleichfalls beim Kochen, dagegen behielt eine doppelt so starke Lösung beim Kochen ihre Farbe. Auch hier wird die Farbe der gebleichten Lösung durch Ab-

(1) American Association for the advancement of Science Proc. 1879, August — (2) Dingl. pol. J. **231**, 558. — (3) Dingl. pol. J. **231**, 555. — (4) Dingl. pol. J. **234**, 62, 144, 226, 324, 411, 477. — (5) Phil. Mag. [5] **8**, 136. — (6) Dieser JB. S. 1159.

kühlen auf eine niedere Temperatur wieder hergestellt. — *Nicholsons Blau* [$C_{28}H_{16}(C_8H_5)_2 . C_6H_4N_3(NaSO_3)$] wurde in Lösung (1 : 1000) nicht beim Kochen entfärbt; wenn die gekochte Flüssigkeit aber langsam erkaltete, verschwand die Farbe, welche beim Abkühlen oder Hinstellen (während 3 bis 4 Stunden) der Lösung wieder auftrat.

In den Pharm. J. Trans. (1) werden Vorschriften zu *Tinten* für *Zinn*blech gegeben. 1) 1 g Kupfersulfat wird in 20 g Wasser aufgelöst und werden zur Lösung 2 Tropfen Chlorwasserstoffsäure hinzugefügt, sowie eine genügende Menge Gummi arabicum. Man mufs mit kupfernen Federn schreiben und schreibt die Tinte tief schwarz; zweckmäfsig fügt man ihr etwas Pyrogallussäure hinzu. 2) Man löst Schellack in Alkohol, filtrirt mittelst Kreide und vermischt mit Lampenschwarz.

Nach Th. Douglas (2) läfst sich auf folgende Weise aus dem *chroms. Baryum* (*Citronengelb* der Technik) ein *Grün* bereiten. Man fügt conc. Schwefelsäure (20 Proc.) bis zur tiefen Rothfärbung (von der freien Chromsäure) hinzu und erhitzt sodann zur hellen Rothgluth, wodurch die Chromsäure in Sesquioxyd umgewandelt wird und die grüne Farbe erscheint.

Aus einer Abhandlung von M. Reimann (3) geht hervor, dafs in der Bereitung des *Chromschwarzes* für Wolle, welches mittelst Beize aus Kaliumdichromat und Schwefelsäure aus Blauholz dargestellt wird, das Kaliumdichromat sich zum Theil durch Chromalaun ersetzen läfst. Sehr zweckmäfsig scheint eine Combination von Chrom- und Eisenschwarz zu sein, dadurch hervorgerufen, dafs die Wolle, mit einem Gemisch aus Chromalaun, Eisenalaun und Weinstein angesotten, im Blauholzbade ausgefärbt wird.

R. Hoffmann (4) sowie A. Lehmann (5) und gleichfalls R. Rickmann (6) haben Studien über das *Ultramarin*

(1) Pharm. J. Trans. [3] **10**, 486. — (2) Chem. News **40**, 59; vgl. JB. f. 1868, 993. — (3) Ber. 1879, 180. — (4) Ann. Chem. **194**, 1 (1878). — (5) Ber. 1878, 1961; Dingl. pol. J. **228**, 331. — (6) Ber. 1878, 2013; Dingl. pol. J. **229**, 164; Monit. scientif. [3] **9**, 874.

gemacht, welche in den JB. f. 1878 nicht übergegangen sind und hier daher nachträglich angeführt werden sollen. Während Hoffmann den Uebergang des weifsen Ultramarins in Blau durch eine Wegnahme von Natrium erklärt, nach der Gleichung: $4\,(Na_2Al_2Si_2O_8 + Na_2S) - 6\,Na = 4\,(Na_2Al_2Si_2O_8) + Na_2S_4$, so führt Lehmann ihn zurück auf eine Ersetzung des Schwefels durch Sauerstoff (weifses Ultramarin $= 2\,(Na_2S)_2S + 3\,Al_2Si_2O_7$, grünes $= 2\,Na_2S . Na_2O . S + 3\,Al_2Si_2O_7$ und blaues $= 2\,(Na_2O)_2S + 3\,Al_2Si_2O_7$) und Rickmann glaubt, dafs er sich durch Entziehung von Natrium und Sauerstoff zugleich erklären lasse, da man durch ein jedes Säureanhydrid (HCl, SO_2, SO_3) die Ueberführung bewirken kann. Das Ultramarinweifs hat nach Ihm die Formel $(Na_2Al_2Si_2O_8)_2Na_2S$ und das Ultramarinblau diejenige $Na_2S, SiO_2, Al_2SiO_5[Na_2SiO_3, Al_2SiO_5, Na_2S + 2\,HCl = 2NaCl + H_2O + Na_2S, SiO_2, Al_2SiO_5]$. Da man nun aber durch vorsichtiges Glühen von gleichen Mol. Einfach-Schwefelnatrium und Natriumsilicat Na_2SiO_3 in einem Strome von Chlorwasserstoffsäure ein dem Ultramarinblau vollständig identisches Product erhält, so dürfte die Formel desselben noch einfacher $= Na_2S, SiO_2$ (*Natriumsulfosilicat*) geschrieben werden können. — Hoffmann bewirkte den Uebergang von Weifs durch Gelb und Grün in Blau mittelst Sauerstoff bei Gegenwart von freiem Schwefel, oder Chlor allein, Lehmann zersetzte mit Chlorwasserstoff in wässeriger Suspension und oxydirte den entweichenden Schwefelwasserstoff durch Brom.

Knapp (1) führt in einem längeren Aufsatze über *Ultramarin* aus, dafs die Kieselsäure desselben durch *Borsäure* zum Hervorbringen von Blau ersetzbar sei und dieses Borat nach der Abkühlung eben so beständig sei wie das Silicat und sogar entgegengesetzt dem gewöhnlichen Ultramarin den feurigen Flufs vertrage. Da Er nun dazu fand, dafs die Thonerde zum Hervorbringen der blauen Farbe keine unerläfsliche Bedingung sei, so constatirte Er, dafs *Aluminiumborat*, *Calciumphosphat*

(1) Dingl. pol. J. [illegible]

und *Zinnoxyd* durch bloſses Glühen mit Schwefelnatrium im günstigen Falle tiefblaue, dem Ultramarin gleiche Massen geben. Da aber die Darstellung derselben von bis jetzt nicht näher erforschten Bedingungen abhängt, so müssen weitere Versuche diese des Näheren beleuchten.

A. Rinne (1) fand, daſs die Farbentöne des *Ultramarins* (von Grün bis zum tiefsten Blau) auf dem verschiedenen Gehalt desselben an Schwefelnatrium beruhen, beziehungsweise durch Oxydation desselben zu Natriumsulfat hervorgerufen werden können. Das Blau enthält vom letzteren am meisten, von Schwefelnatrium am wenigsten. Er betrachtet daher das Ultramarin nicht als eine chemische Verbindung (welche etwa den Schwefel als Schwefelaluminium enthielte), sondern als ein *Natriumaluminiumsilicat*, in welchem Schwefelnatrium mechanisch gelöst ist. Die Wirkung der freien Kieselsäure bei der Bereitung des Farbstoffs ist auf den glasartigen Charakter zurückzuführen, den dieselbe der Verbindung giebt, wodurch sie gegen Reagentien widerstandsfähiger wird.

T. Morel (2) bringt eine vergleichende Untersuchung von *künstlichem* und *natürlichem Ultramarin*, welche indeſs im Wesentlichen nichts Neues giebt.

O. Ilgen (3) giebt Vorschriften für die Anwendung der *Solvay*-Soda (4) in der *Ultramarin*fabrikation. Dieselben laufen im Wesentlichen auf einen Zusatz von Natriumsulfat (etwa $^1/_4$ der Soda) hinaus.

E. W. Büchner (5) führt aus, daſs die rothen und gelben Farbentöne (6), die bei der Bereitung des *Ultramarins* auftreten, durch Entweichen von Schwefelsäureanhydrid aus der Masse hervorgerufen werden. Es konnte dieſs direct durch Einwirkung von Schwefelsäureanhydrid bei 350 bis 400° auf fertig gebildetes Ultramarin nachgewiesen werden. Auch durch Einwirkung von Chlorgas auf nicht fertig gebildetes Ultramarin konnten die

(1) Ber. 1879, 1323. — (2) Monit. scientif. [3] **9**, 785. — (3) Dingl. pol. J. **232**, 177. — (4) JB. f. 1874, 1113. — (5) Dingl. pol. J. **231**, 466. — (6) JB. f. 1873, 1024; f. 1874, 1116.

Farbentöne unter Entweichen von Schwefelsäureanhydrid hervorgerufen werden.

Derselbe (1) theilt mit, dafs Er durch Erhitzen der Elemente Natrium, Aluminium und Silicium im Schwefelwasserstoffstrom ein Schwarz erhalten habe, das nach dem Auswaschen durch Glühen an der Luft in eine blaue Masse *(Ultramarinblau ?)* überging.

Derselbe (2) giebt die wünschenswerthe Temperatur in den *Ultramarin*-Oefen zu 850 bis 900° im Gegensatz zu Fischer (3) an und construirte Er zur Messung derselben ein neues *Pyrometer*.

K. Heumann (4) hat Seine (5) Untersuchungen über das *Silberultramarin* ausführlicher mitgetheilt und zugleich einige analytische Daten über die *Bestimmung* der Bestandtheile des gewöhnlichen (Natrium-) *Ultramarins* gegeben. Zur Bestimmung des nach dem Zersetzen durch Salzsäure (bei Gegenwart von viel kochendem Wasser, damit die Kieselsäure sich nicht gallertartig abscheiden kann) aus dem Ultramarin hinterbleibenden Thonerderückstandes wurde derart verfahren, dafs man denselben mit kochendem Wasser sorgfältig auswusch, sodann sammt Filter mit etwas Sodalösung im Platingefäfs auskochte, abfiltrirte, auswusch und als Thonerde wog. Aus dem gesammten Filtrat läfst sich dann die Kieselsäure durch Eindampfen unlöslich abscheiden und kann das erste Filtrat zur Natriumbestimmung Verwendung finden. Die Gesammt-Schwefelbestimmung geschah mittelst rother rauchender Salpetersäure, welche sogleich im grofsen Ueberschufs hinzugefügt die gehörige Zersetzung, ohne dafs sich Schwefelwasserstoff entwickelt hätte, bewirkte, welche sodann auf dem Sandbade zu Ende geführt wurde. — In Rücksicht auf die Analyse des *Silberultramarins* ist zu bemerken, dafs es sich empfiehlt, dasselbe zur Bestimmung des Silbers und des gesammten Schwefels mit rauchender Salpetersäure zu oxydiren

(1) Ber. 1879, 234. — (2) Dingl. pol. J. [illegible], 429. — (3) JB. f. 1876, 1198. — [illegible] Chem. [illegible], 253. — (5) [illegible] f. 1877, 1230; siehe auch JB. [illegible]

und zu derjenigen von Silicium, Silber, Aluminium und des geringen Natriumgehalts mit verdünnter Salzsäure zu zersetzen, so zwar, dafs die über dem schwarzen Niederschlag befindliche Flüssigkeit für sich abgedampft wird, ehe der Niederschlag hinzukommt; sodann kann ganz eingetrocknet werden. Diese Methode verhindert die Umhüllung von Schwefel- und Chlorsilber durch hart werdende Kieselsäure. Nach dem Eintrocknen wird durch Salzsäure Aluminium und Natrium in Lösung gebracht und der schwarze Rückstand wiederholt im Wasserstoffstrom reducirt und mit Salpetersäure ausgezogen, wodurch die Kieselsäure zurückbleibt. — Gegenüber der Angabe von de Forcrand und Ballin (1) wird das Silberultramarin auch durch conc. Säuren zersetzt.

Derselbe (2) hat gefunden, dafs bei der Zersetzung des Silberultramarins (3) durch Säuren (kalte Salpetersäure, Salzsäure) sich ein Drittel des darin enthaltenen Silbers als Schwefelsilber ausscheidet, weshalb angenommen werden mufs, dafs dieses Drittel fester gebunden in der Ultramarinverbindung vorhanden ist, als die übrigen zwei. Bei der Zersetzung mit Chlorwasserstoffsäure (auf dem Wasserbade, nachdem vorher festgestellt war, dafs gefälltes Schwefelsilber durch Erwärmen mit verdünnter Salzsäure kein durch Ammoniak ausziehbares Chlorsilber bildet) wurde das entstandene Chlorsilber durch Ammoniak ausgezogen. — Auch durch Kochen des Silberultramarins mit Kochsalzlösung (mit der 12- bis 17fachen der theoretisch nothwendigen Menge während 24 bis 48 Stunden) wurde nur $^2/_3$ des vorhandenen Silbers durch Natrium ersetzt, während das übrige Drittel nur theilweise durch längere Einwirkung der Kochsalzlösung austrat. Das auf diese Weise entstandene Product bildet ein homogenes, meergrünes Pulver.

Derselbe (4) erhielt durch Erhitzen von Silberultramarin mit überschüssigem gepulvertem Kaliumchlorid, -bromid oder -jodid *Kaliumultramarin* als ein lasurblaues Pulver, welches vom

(1) JB. f. 1878, 1177. — (2) Ber. 1879, 60. — (3) JB. f. 1877, 1230; f. 1878, 1177. — (4) Ber. 1879, 784.

Halogensilber mittelst Ammoniak oder verdünnter Cyankaliumlösung getrennt wird. In demselben erscheint das Silber durch Kalium völlig vertreten; das schönste Product wird mittelst Jodkalium erhalten. Durch verdünnte Säuren ist das Kaliumultramarin zersetzbar und verwandelt es sich durch Digestion mit Silbernitrat sogleich wieder in gelbes Silberultramarin.

de Forcrand (1) erhielt *Aethylultramarin*, als Er auf Silberultramarin (2) bei 180° (während 50 bis 60 Stunden) einen Ueberschufs von Jodäthyl wirken liefs, nachdem der Inhalt des Rohrs zuförderst nach 10 oder 50 Stunden mit Alkohol abgewaschen und von Neuem mit Jodäthyl beschickt war. Man fährt sodann mit dem Erhitzen des Rohrs auf die höhere Temperatur, abermaligem Oeffnen und Beschicken mit Jodäthyl so lange fort, bis kein Jodsilber mehr abgeschieden wird. Das erhaltene gewaschene Product ist von hellgrauem, fahlem Ansehen, welches sich beim Erhitzen unter Bildung von Schwefeläthyl zersetzt und mit Chlornatrium in der Hitze behandelt gewöhnliches Ultramarin liefert.

P. Neff (3) hat durch unvollständige Verbrennung natürlicher, dem Boden Pennsylvaniens entstammender *Gase* ein als *Diamantschwarz* in den Handel gebrachtes Lampenschwarz dargestellt. Nach J. R. Santos besitzt dasselbe das spec. Gewicht 1,729 bei 17° und zeigt nach dem Trocknen bei 200° die Zusammensetzung : C = 96,025 und H = 0,74 Proc.; aufserdem enthält es geringe Mengen von Gasen (CO, CO_2, N, H_2O) und einen Kohlenwasserstoff, wahrscheinlich Naphtalin.

Zur Darstellung des technischen *Methylanilins* haben Ch. Bardy und L. Bordet (4) statt der Verarbeitung mit Jodmethyl eine Methode mittelst Methylalkohol ausgearbeitet, wonach dieser mit Anilinchlorhydrat unter einem Druck von nur 25 bis 30 atm erhitzt wird. Es ist aber zu dem Ende sehr reiner Methylalkohol erforderlich und gewinnt man diesen leicht durch

(1) Compt. rend. **89**, 30; Ann. chim. phys. [5] **17**, 559; Bull. soc. chim. [2] **31**, 161. — (2) JB. f. 1878, 1177. — (3) Dingl. pol. J. **231**, 177. — (4) Dingl. pol. J. **234**, 333.

Umwandlung in den Ameisensäureäther mittelst trocknen ameisens. Natrons, unter Hinzufügung käuflicher Salzsäure und Verseifen des Aethers durch Natronlauge.

C. Häufsermann (1) giebt an, dafs man zur fabrikmäfsigen Darstellung von *Dimethylanilin* (2) zweckmäfsiger sich statt des festen Anilinchlorhydrats einer Mischung von Anilin und Chlorwasserstoffsäure zur Beschickung mit Methylalkohol im Autoclaven bediene. Auch *Monomethylanilin* (3) wird hiernach entsprechend dargestellt. Für Dimethylanilin werden auf 100 Thl. Anilin 85 Thl. Methylalkohol und 100 Thl. Salzsäure verwendet und wird das Gemisch im Oelbade auf 230° bis zu einer Spannung von 20 atm erhitzt.

C. A. Martius (4) bringt einen Aufsatz „zur Geschichte der grünen *Anilinfarbstoffe*".

H. Schmid und T. Baldensperger (5) haben Versuche angestellt, *Anilinroth* mittelst Vanadiumsalz zu bereiten, welche indefs bis jetzt kein günstiges Resultat gegeben haben.

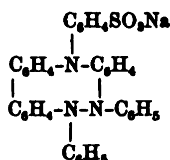
P. Monnet, F. Reverdin und E. Nölting (6) haben constatirt, dafs die Einwirkung des *m-Toluidins*, welches im käuflichen Toluidin (7) vorhanden ist, sehr ungünstig bei der *Fuchsin*bereitung wirkt.

E. J. Mills und G. Thomsen (8) sowie E. J. Mills und L. Campbell (9) haben Färbversuche von *Rosanilin* gegen *Seide* angestellt.

J. Wolff (10) berichtet ausführlicher über die verschiedenen *Anilinschwarze*. — *Induline* (11) werden nach folgenden Vorschriften bereitet. Man kocht *Magenta*rückstände mit salzsäurehaltigem Wasser aus, um die Salze des *Mauvanilins* (12), Rosanilins und Chrysanilins auszuziehen und das Violanilin zurückzulassen. Dieses erhitzt man (10 Thl.) mit 6 Thl. käuflicher Essig-

(1) Dingl. pol. J. **231**, 469. — (2) JB. f. 1867, 502. — (3) JB. f. 1878, 469. — (4) Chem. Ind. 1879, 81. — (5) Dingl. pol. J. **233**, 339. — (6) Ber. 1879, 445; Monit. scientif. [3] **9**, 441. — (7) Dieser JB. S. 395 u. S. 1113. — (8) Chem. Soc. J. **35**, 26. — (9) Daselbst **35**, 290. — (10) Chem. News **39**, 271; **40**, 3. — (11) JB. f. 1877, 491. — (12) JB. f. 1867, 507.

säure und 20 Thl. Anilin für Blau auf 140 bis 160°, bis die Masse in Alkohol sich mit dem gewünschten Ton löst. Man neutralisirt sodann mit Natron und treibt den Ueberschuſs von Anilin durch einen Dampfstrom ab. Die so gewonnene unlösliche Inulinbase wird von dem Natriumacetat befreit, gewaschen und getrocknet. Um diese Inulinbase in ein wasserlösliches Salz zu verwandeln, trägt man 1 Thl. derselben in 3 bis 4 Thl. conc. oder rauchender Schwefelsäure, die auf 100° erhitzt wurde, ein, fährt mit dem Erhitzen bis auf 120 bis 140° fort und behandelt so lange (5 Stunden circa), bis eine ausgewaschene Probe sich in Ammoniak bei 60 bis 70° leicht und völlig löst. Die Masse giebt man noch heiſs in das Fünffache ihres Gewichts kalten Wassers, wäscht den kommenden Niederschlag aus, behandelt ihn vorsichtig zur Auflösung mit caustischem Natron und trocknet dieselbe bei 70° ein. — Statt des Magentarückstandes läſst sich auch die Masse verwenden, welche durch Erhitzen von Anilin (10 Thl.) mit syrupförmiger arseniger Säure (20 Thl.) auf 185 bis 190° erhalten wird, bis sie ein dunkelgelbes, bronzefarbenes Ansehen erhalten, wonach sie fast ganz aus Violanilin besteht. — Das mit Schwefelsäure bereitete Indulin ist nach Wolff eine Mono-*sulfosäure* der Formel

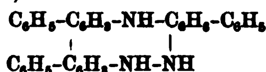


gemengt mit den entsprechenden Di- und Trisulfosäuren, die sämmtlich in Wasser löslich sind.

Es giebt auch ein in Alkohol lösliches Indulin. Sämmtliche Induline sind vortreffliche Färbmittel. — Ein zweites Anilinschwarz, welches neben dem obigen und dem Lightfoot'schen (1) Schwarz existirt, ist das *Nigrosin*. Dasselbe läſst sich durch Erhitzen einer Mischung von Anilin, Zinnchlorid und Nitrobenzol von 190° an bis auf [illegible], doch bereitet man es

(1)

zweckmäſsiger auf folgende Weise. Ein Gemisch von 22 Thl. Anilinchlorhydrat oder reinem Anilin und 10 Thl. syrupförmiger arseniger Säure wird 4 bis 5 Stunden lang auf 190° erhitzt. Danach steigert man die Temperatur auf 220 bis 230° so lange, bis eine Probe sich mit schwach gelber Farbe in kochendem Wasser löst. Nun wird mit einem kleinen Ueberschuſs von starker Natronlauge neutralisirt, das freie Anilin durch einen Wasserdampfstrom weggetrieben und das gewonnene Nigrosin von der alkalischen Flüssigkeit abfiltrirt. Man reinigt es durch Abwaschen, Auflösen und Wiederausfällen in und aus Salzsäure, sowie danach durch Niederschlagen mittelst Kochsalz aus einer mittelst schwach angesäuerten kochenden Wassers bewirkten Auflösung. Endlich krystallisirt man aus letzterem um. Das *Nigrosin* ist blauschwarz, besitzt die Formel $C_{36}H_{27}N_3$:



sein *salzs. Salz* $C_{36}H_{27}N_3$, HCl; es wird von Wolff als *isomer* mit der Indulinbase betrachtet; es färbt Wolle, Seide, Baumwolle u. s. w. blau. — Verändert man die Mischungsverhältnisse bei der Bereitung des Nigrosins, so erhält man *Nigrosine* verschiedener Farbentöne, von Blauschwarz zu Schwarz. In schwach alkalischen Flüssigkeiten sind diese sämmtlich ziemlich löslich, lösen sich leicht in Benzol, Petroleum und einigen Oelen mit purpurner Farbe, werden durch Oxydationsmittel zu röthlichgrauen Violetten oxydirt und durch Reductionsmittel entfärbt. Starker Salpetersäure gegenüber sind die Nigrosinfarben beständig.

Delory (1) giebt eine Vorschrift zur Bereitung von *Anilinschwarz* für animalische Faser und namentlich *Wolle*. Hiernach werden 250 g gereinigter Wolle in ein heiſses Bad von 100 g Kaliumdichromat, 100 g Schwefelsäure (1,834 sp. G.) und 10 l Wasser gegeben, darin einige Minuten auf 100° erhalten und endlich in demselben erkalten und 24 Stunden liegen lassen.

(1) Monit. scientif. [3] 9, 113; Dingl. pol. J. 232, 351.

Man wäscht sodann und läſst abtropfen. Die so vorbereitete Wolle kommt danach in ein vorher fertig gemachtes, höchstens 30° warmes Gemisch von 30 g salzs. Anilin in 9 l Wasser einerseits und 55 g Kaliumdichromat in 1 l Wasser, versetzt mit 48 g Schwefelsäure (1,834 sp. G.), andererseits. Man läſst sie darin eine Stunde lang ruhig liegen, erhitzt sodann das Bad damit auf 95 bis 100°, fügt 10 bis 12 g aufgelösten Kupfervitriol hinzu und erhält das Gewebe noch 20 bis 30 Minuten darin. Die danach ausgewaschene Wolle kommt endlich noch durch ein alkalisches, mittelst Seife und Soda gemachtes Bad, welches auf 1 l Flüssigkeit 0,2 bis 0,5 g Anilinviolett in Lösung enthält. — *Seide* wird ähnlich gefärbt; man nimmt dazu (auf 300 g) eine Auflösung von 55 g Kaliumdichromat, 65 g Schwefelsäure (1,834 sp. G.) in 10 l Wasser, worin die Seide bei 60 bis 70° 5 bis 6 Stunden lang verweilen muſs.

S. Grawitz (1) wendet sich gegen eine Angabe von Witz, wonach die *Chromverbindungen* nicht allein ungeeignet seien zur Erzeugung von *Anilinschwarz* (2), sondern sogar ihre Gegenwart für die Bildung desselben nachtheilig sei und die Vanadinverbindungen (3) namentlich vortheilhaft für die Darstellung des Anilinschwarzes sich erweisen. Er erläutert im Gegentheil die besondere Zweckmäſsigkeit der Chromverbindungen und empfiehlt folgende Mischung zur Bereitung von Schwarz : 15 Thl. neutrales Anilinsalz, 5 Thl. Kaliumchlorat und 5 Thl. gelbes chroms. Kalium. — G. Witz (4) antwortet darauf, indem Er Seine frühere Behauptung aufrecht erhält und angiebt, daſs die Chromate sich bei dem Proceſs in unlösliches Sesquioxyd verwandeln.

J. Wolff (5) hat das *Lightfoot-Schwarz* (6) von einem Gewebe durch folgende Methode auf ein anderes übertragen können. Das betreffende Garn wurde in eine conc. Lösung von Anilinchlorhydrat gelegt, wodurch eine dunkelgrün-schwarze Lösung ent-

(1) Compt. rend. 88, 389. — (2) JB. f. 1878, 468. — (3) Witz, JB. f. 1877, 1239. — (4) Compt. rend. 88, 816. — (5) Chem. News 40, 59. — (6) JB. f. 1872, 1076 (Anilinschwarz).

stand, während die Faser graugrün zurückblieb. Die Flüssigkeit färbte nach dem Mischen mit Wasser Baumwolle schön blaugrau, Wolle und Seide grauschwarz und hielten die Farben der Seife sehr gut Stand. — Wird die Lösung des Lightfoot-Schwarz in Anilin mit Natron neutralisirt, mit Wasser verdünnt und mit Wasserdämpfen vom Anilin befreit, so hinterbleibt ein grauschwarzes Pulver in einer braunen Flüssigkeit. Letzteres besteht aus zwei verschiedenen Farbstoffen, von denen der eine in kochendem angesäuertem Wasser löslich ist und hellroth erscheint (bei Behandlung der damit gefärbten Gewebe mit Seife wird er braun), während der andere unlösliche ein blauschwarzes Pulver darstellt.

W. H. Perkin (1) hat das *Mauveïn* (2) sorgfältig studirt. Aus zahlreichen Analysen sowie der Dampfdichtebestimmung wurde zunächst die Formel $C_{27}H_{24}N_4$ für dasselbe abgeleitet, welches ein *Platin*salz der Zusammensetzung $(C_{27}H_{24}N_4)_2$, 2 HCl, $PtCl_4$ giebt, das beim Erhitzen sich in das *salzs. Salz* $C_{27}H_{24}N_4HCl$, Chlorwasserstoff und wahrscheinlich die Verbindung $C_{27}H_{24}N_4PtCl_4$ spaltet. Es existirt auch ein *saures salzs. Salz* $C_{27}H_{24}N_4$, 2 HCl, welches aus der alkoholischen Lösung des Acetats durch Hinzufügung von starker Chlorwasserstoffsäure bis zur tief blauen Färbung gefällt wird; es bildet ein kupferfarbenes, im durchscheinenden Lichte blaues, leicht zersetzbares Pulver, welches durch Platinchlorid in ein ähnlich aussehendes und ebenfalls leicht zersetzbares *Platinsalz* $C_{27}H_{24}N_4$, 2 HCl, $PtCl_4$ sich verwandelt. — Mit conc. Schwefelsäure erhitzt, giebt Mauveïn eine *Sulfosäure*, mit Aethyljodid und Alkohol (während vier bis fünf Stunden) *Aethylmauveïn* (goldgrüne metallisch glänzende Krystalle) neben einem unlöslichen *Jodid* $C_{27}H_{23}(C_2H_5)N_4$, HJ, J_2, welches blauschwarze Krystalle bildet. Das *Hydrochlorid* $C_{27}H_{23}(C_2H_5)N_4$, HCl läfst sich aus dem rohen jodidhaltigen Aethylmauveïn auf die Weise gewinnen, dafs man nach dem Abfiltriren und Erhitzen (zur Entfernung des Jodäthyls) mit Al-

(1) Chem. Soc. J. 35, 717. — (2) JB. f. 1876, 1207; f. 1863, 420.

kohol verdünnt, mit alkoholischem Natron versetzt und sodann in Wasser gießt. Den ausfallenden Farbstoff wäscht man mit diesem bis er beginnt sich zu lösen, kocht ihn darauf bis zur völligen Lösung mit Wasser und fällt mit Chlornatrium mittelst Hinzufügen und Hinstellen. Das erhaltene Präcipitat läßt sich aus wenig heißem Wasser umkrystallisiren; es bildet eine rothbraune krystallinische Masse, die sehr leicht zu einer purpurrothen Lösung in Alkohol und ziemlich in Wasser löslich ist, woraus es als purpurn-braunes Pulver durch Kalilauge sich abscheidet. Concentrirte Schwefelsäure löst dieses *chlorwasserstoffs. Aethylmauveïn* zu einer schmutzig gelbgrünen, beim Verdünnen blau bis purpurn werdenden Flüssigkeit, conc. Chlorwasserstoffsäure giebt eine schöne blaue Lösung. Das *Platinsalz* $(C_{27}H_{23}(C_2H_5)N_4)_2$ $2HCl, PtCl_4$ fällt aus der alkoholischen Auflösung des Aethylmauveïnhydrochlorids durch alkoholisches Platinchlorid als goldgrün metallglänzendes Krystallpulver. *Salpeters. Aethylmauveïn* bildet ähnlich aussehende schöne Krystalle. — In dem käuflichen *Mauvanilin* (1) findet sich neben dem beschriebenen Mauveïn noch ein zweiter Farbstoff, von Demselben *Pseudomauveïn* genannt, welcher auf folgende Weise von dem letzteren getrennt und rein erhalten werden kann. Die trockene Farbpaste wird in dem dreifachen Gewicht kochendem, wenig angesäuertem Alkohol aufgelöst, zur Lösung eine kleine Menge conc. Schwefelsäure gegeben und das Ganze einige Tage hingestellt, wonach das Sulfat des Mauveïns sich abscheidet. Das Filtrat wird mit dem zweifachen seines Gewichts Aether versetzt, nach einigen Tagen vom niedergefallenen Farbstoff getrennt, abermals mit Aether versetzt, nach dem Stehen filtrirt, von neuem mit einer großen Menge des letzteren übergossen, endlich nach mehreren Tagen wiederum filtrirt und das letzte Filtrat vom Aether befreit. Zur rückständigen purpurnen Lösung setzt man alkoholisches Kalihydrat, sodann kochendes Wasser, erhitzt zur Vertreibung des Alkohols, sammelt den abgeschiedenen plastischen

(1) J[illegible] 62. (Im engli[illegible] Original steht „mauve dye".)

Farbstoff, wäscht ihn, löst ihn in heifser conc. Schwefelsäure, verdünnt mit Wasser und wäscht den ausfallenden Farbstoff mit diesem, bis das Waschwasser nur schwach sauer reagirt und eine klare Purpurfarbe besitzt. Der Filterrückstand läfst sich darauf zur Reinigung in kochendem Wasser auflösen, mit Schwefelsäure wieder fällen, nach dem Erkalten das Präcipitat wieder in gleicher Weise auflösen und ausfällen, nun, nach dem Waschen, mit Kali kochen und endlich abfiltriren. Der sodann getrocknete, schwarz aussehende Rückstand wird zum Schlufs in Alkohol, dem etwas Kali zugefügt, gelöst und das zu erhaltende Filtrat verdampft. Die so erhaltene Substanz (*Pseudomauveïn*) hat die Formel $C_{24}H_{20}N_4$, ist löslicher wie das Mauveïn in Alkohol, giebt auch löslichere Salze als dieses, ist indefs analog diesem eine starke Base, die sich mit Kohlensäure verbindet, und färbt Seide dem Mauveïn ähnlich. Mit conc. Schwefelsäure giebt das Pseudomauveïn eine grüne, beim Verdünnen blau bis purpurn werdende Lösung. — Das *chlorwasserstoffs. Salz* $C_{24}H_{20}N_4, HCl$, durch Fällen der wenig angesäuerten wässerigen Lösung mit starker Chlorwasserstoffsäure bereitet und durch Auflösen in kaltem Alkohol sowie Verdunsten der Lösung gereinigt, stellt einen in Wasser leicht und in Alkohol sehr leicht löslichen Körper mit gold-grünem Reflex dar. Wird die alkoholische Lösung mit einer solchen von Platinchlorid vermischt, so scheidet sich das schwarze, nicht krystallinische *Platindoppelsalz* $(C_{24}H_{20}N_4)_2, 2HCl, PtCl_4$ ab. — Oxydirt man käufliches *Mauvanilin* in wässeriger, mit Essigsäure angesäuerter Lösung mittelst Bleisuperoxyd, fügt sodann Natronhydrat in geringem Ueberschufs zu, kocht das rothe Filtrat kurze Zeit hindurch mit wenig Zinkstaub und Calciumcarbonat und fügt zu dem neuen Filtrat Salzsäure und sodann Kochsalz, so fällt ein rothbraunes Präcipitat, das Chlorid einer neuen Base (*Parasafranin*) aus (1). Zur Reinigung wird dasselbe mit ziemlich stark alkalisch gemachtem Wasser aufgekocht, von wenig purpurfarbener

(1) Vgl. Safranin, JB. f. 1877, 504.

Substanz abfiltrirt und sodann mit Salzsäure und Kochsalz ausgefällt und wird dieser Procefs mit dem Rückstande wiederholt. Das reine *chlorwasserstoffs. Parasafranin* $C_{20}H_{18}N_4, HCl$ zeigt undeutliche Krystalle; aus demselben konnten durch Auflösen in kochendem verdünntem Alkali und Fällen mittelst verschiedener Säuren verschiedene andere Salze bereitet werden. Das *jodwasserstoffs. Parasafranin* ist unbeständig; es scheint beim Umkrystallisiren einen geringeren Gehalt an Kohlenstoff zu erhalten. *Salpeters. Parasafranin* $C_{20}H_{18}N_4, HNO_3$ krystallisirt aus Alkohol in schönen langen Nadeln mit dunkelgrünem Metallreflex, die bei durchscheinendem Licht dunkel granatroth aussehen, ziemlich schwierig in kaltem, etwas leichter in heifsem Wasser, in kaltem Alkohol wenig und in heifsem leicht löslich sind. — Oxydirt man *Pseudomauveïn*, so erhält man eine dem Parasafranin ähnliche Substanz. — Perkin giebt nach Vorstehendem dem *Mauveïn* die Formel $CH_2\left\langle\begin{array}{l} C_6H_4\text{-}NH\text{-}CH_2 . C_6H_4\text{-}N \\ \qquad\qquad\qquad\qquad\quad \Vert \\ C_6H_4\text{-}NH\text{-}CH_2 . C_6H_4\text{-}N \end{array}\right.$, dem *Pseudomauveïn* $\begin{array}{l} N\text{-}C_6H_4\text{-}NH\text{-}C_6H_5 \\ \Vert \\ N\text{-}C_6H_4\text{-}NH\text{-}C_6H_5 \end{array}$, dem *Safranin*(1) $\begin{array}{l} N\text{-}C_6H_4 . CH_2\text{-}NH\text{-}C_6H_4 \\ \Vert \qquad\qquad\qquad\qquad\quad \vert \\ N\text{-}C_6H_4 . CH_2\text{-}NH\text{-}CH_2 \end{array}$ und dem *Parasafranin* $\left.\begin{array}{l} N\text{-}C_6H_4 . CH_2\text{-}NH \\ \Vert \\ N\text{-}C_6H_4 . CH_2\text{-}NH \end{array}\right\rangle C_6H_4$.

E. und O. Fischer (2) berichten Weiteres (3) über die aus Bittermandelöl und Dimethylanilin entstehende Base $C_{23}H_{26}N_2$ und das Oxydationsproduct derselben (*Bittermandelölgrün*). Letzteres bereitet man am besten derart, dafs man die verdünnte, schwach schwefelsaure Lösung der Base mit fein vertheiltem Braunstein oder Manganoxyd in der Kälte behandelt und fällt man den Farbstoff aus der tief grünen, vom Braunstein getrennten Lösung bei kleineren Operationen nach Zusatz von Salmiak durch Ammoniak und extrahirt mit Aether. Zur Reinigung stellt man sodann das *Chlorzinkdoppelsalz* $C_{23}H_{24}N_2, ZnCl_2, H_2O$ dar, welches in kaltem Wasser schwer löslich ist

(1) Vgl. Safranin, JB. f. 1877, 504. — (2) Ber. 1879, 796, 1686, 2344. — (3) JB. f. 1877, 471.

und in glänzenden grünen Blättchen krystallisirt. Das *Pikrat* des Farbstoffs erscheint aus heifsem Benzol in goldglänzenden Nadeln und ist wie die übrigen Salze demjenigen des Malachitgrüns (1) sehr ähnlich, so dafs eine Identität der Verbindungen vorzuliegen scheint, ebenso wie mit der aus Benzoylchlorid und Dimethylanilin (2). Letztere Verbindung erhält man am besten durch Hinzufügen von der halben Gewichtsmenge Chlorzink zu einem Gemenge von 1 Thl. Chlorbenzoyl und 2 Thl. Dimethylanilin in offenen Gefäfsen sowie Erwärmen nach der ersten Einwirkung unter Luftzutritt, bis der Geruch des Chlorbenzoyls verschwunden; zugleich entstehen andere Reactionsproducte. — Was die Base $C_{23}H_{26}N_2$ anlangt, so stellte es sich heraus, dafs die von Doebner (3) mit der von O. Fischer (4) erhaltenen identisch ist, welche Identität schon Doebner (3) ausgesprochen hat. Es zeigte sich nämlich, dafs die beobachteten Schmelzpunktsverschiedenheiten (93 bis 94°, 102°) auf physikalische Isomerieen (5) zurückzuführen seien. Nach den Untersuchungen von O. Lehmann (6) existiren drei Modificationen der Base von den respect. Schmelzpunkten 102°, 93 bis 94° und einem niedrigeren Schmelzpunkt, der nicht genau festgestellt werden konnte. Die Base ist ihrer Darstellung und den obigen Untersuchungen zufolge als *Tetramethyldiamidotriphenylmethan* (7) zu betrachten und hiernach das *Bittermandelölgrün* (*Tetramethyldiamidotriphenylcarbinol*), welches sich durch Mindergehalt von 2 Wasserstoffatomen in der Zusammensetzung von diesem unterscheidet, der Formel $C_6H_5\text{-}C\equiv[C_6H_4N(CH_3)_2, \text{-}C_6H_4N(CH_3)CH_2\text{-}]$ gemäfs constituirt. Dieses wird leicht durch Versetzen eines der oben beschriebenen Salze mit Alkali erhalten in farblosen Nadeln oder glänzenden, irisirenden Blättchen, welche gegen 120° schmelzen. Sie haben die Zusammensetzung $C_{23}H_{24}N_2$, $H_2O[(OH, C_6H_5)=C=(C_6H_4N(CH_3)_2)_2]$; das Krystallwasser läfst sich daraus durch Erhitzen nicht austreiben. Die Base bildet leicht Aether,

(1) JB. f. 1878, 452. — (2) Siehe die JB. f. 1878, 453 (Fischer) erwähnte Abhandlung. — (3) JB. f. 1878, 452. — (4) JB. f. 1877, 472. — (5) JB. f. 1877, 11, 31. — (6) Ber. 1879, 798. — (7) JB. f. 1878, 453.

weshalb das Umkrystallisiren aus Alkohol nicht zweckmäfsig erscheint. Der durch Erhitzen mit Alkohol auf 110 bis 120° bereitete *Aethyläther* C_6H_5-C$\equiv$[($C_6H_4N(CH_3)_2)_2OC_2H_5$] schmilzt bei 162°. Das *Sulfat* $C_{23}H_{24}N_2, H_2SO_4$ krystallisirt in schönen cantharidenglänzenden Nadeln, oder in 6 bis 8 mm dicken, flächenreichen Krystallen. Das *Jodmethylat* $C_{23}H_{25}N_2OCH_3(CH_3J)_2$ + 2 H_2O, durch Digeriren der Farbbase in Holzgeistlösung mit überschüssigem Jodmethyl bei 110° erhalten, erscheint in schwach gelb gefärbten, durch Umkrystallisiren aus Wasser farblos werdenden Nadeln, die sich bei 160° zersetzen. — *p-Nitrobittermandelölgrün* $C_{23}H_{23}(NO_2)N_2, H_2O$ oder $C_{23}H_{21}N_3O_2, C_2H_6O$ (unter welchen Formeln die Analyse nicht entscheiden liefs) gewinnt man auf die Weise, dafs man (1 Mol.) krystallisirtes p-Nitrobenzoylchlorid mit (2 Mol.) Dimethylanilin und der halben Gewichtsmenge Chlorzink unter Umrühren auf dem Wasserbade erwärmt, bis die sich grünfärbende Masse eine zähflüssige Consistenz angenommen hat. Man kocht sodann das erstarrte Reactionsproduct mit conc. Salzsäure aus, filtrirt von der nach dem Erkalten ausfallenden Nitrobenzoësäure und den anderen Nebenproducten ab, übersättigt das Filtrat mit Natronlauge, zieht das sich abscheidende Oel mit Aether aus, verdunstet diesen, destillirt den Rückstand mit Wasserdampf, wodurch das Dimethylanilin entweicht und kocht die zurückbleibende halbfeste Masse mit kleinen Mengen Alkohol aus, wodurch der Farbstoff als dunkelgelbes krystallinisches Pulver hinterbleibt, welches aus vielem heifsem Alkohol in feinen goldglänzenden Prismen krystallisirt. Dieselben lösen sich in verdünnten Säuren mit schön grüner Farbe auf, die beim Zusatz conc. Säuren dunkelgelb erscheint. Durch Wasser werden diese Lösungen theilweise zersetzt. Das *pikrins. Salz* bildet feine mikroskopische Nadeln. — Erhitzt man die schwach essigsaure, in verdünntem Alkohol bewirkte Lösung des Farbstoffs mit Zinkstaub, so geht er in einen violetten Farbstoff über, der durch weitere Reduction eine Leukobase giebt. Erhitzt man diese mit Jodmethyl, so geht sie in die von Hofmann und Girard (1) beschriebene Verbin-

(1) JB. f. 1869, 697.

dung $C_{20}H_{16}N_3(CH_3)_5$, 3 CH_3J über, wodurch sie als *Methylleukanilin* charakterisirt sein dürfte. — *m-Nitrobittermandelölgrün* $C_{23}H_{25}(NO_2)N_2$ wird analog dem Bittermandelölgrün durch Oxydation des aus m-Nitrobenzaldehyd und Dimethylanilin entstehenden Nitrotetramethyldiamidotriphenylmethans erhalten. Der Körper scheidet sich aus Alkohol in gelben, bei 152° schmelzenden Prismen ab, aus Benzol in concentrisch gruppirten goldgelben Nadeln; in Aether, Alkohol und Ligroïn ist er ziemlich schwer, leicht löslich in Benzol und zeigt er im Uebrigen die gröſste Aehnlichkeit mit p-Nitrobittermandelölgrün. Das *Pikrat* krystallisirt aus Alkohol in kleinen grünen Nadeln. Reducirt man diesen Farbstoff analog der Paraverbindung mit Zinkstaub, so erhält man wie auch aus dem Nitrotetramethyldiamidotriphenylmethan mittelst Zink und Salzsäure das *Tetramethyltriamidotriphenylmethan* $NH_2C_6H_4$-C≡[H, $C_6H_4N(CH_3)_2$, $C_6H_4N(CH_3)_2$], eine am reinsten aus Ligroïn in den Formen des Tetramethyldiamidotriphenylmethans krystallisirende Base vom Schmelzpunkt 130°. Dieselbe giebt beim Erhitzen mit Jodmethyl und Methylalkohol auf 115 bis 120° eine mit dem oben erwähnten Jodmethylat des Methylleukanilins *isomere* Verbindung.

P. Greiff (1) giebt in einer vorläufigen Mittheilung an, daſs Er durch Einwirkung von *Chloranil* (1 Thl.) auf *Dimethylanilin* (2 Thl.) bei 50° einen tief blauen Farbstoff erhalten habe. Derselbe ist in Wasser nicht, in Alkohol und Essigsäure hingegen löslich. — Auch *Methyldiphenylamin* giebt mit Chloranil einen blauen Farbstoff.

A. Koch (2) untersuchte die von Caro (3) aus *Dimethylphenylendiamin* erhaltenen *Farbstoffe*. Der durch Chlorzink aus der wässerigen Lösung ausgefällte blaue Farbstoff (mittelst Schwefelwasserstoff und später Eisenchlorid bereitet) läſst sich durch Auflösen in Wasser und erneuerte Ausfällung mit Chlorzink reinigen und giebt die wässerige Lösung dieses zinkhaltigen

(1) Ber. 1879, 1610. — (2) Ber. 1879, 592. — (3) Patentvorschrift von 1877.

Niederschlags beim Eindampfen kupferglänzende Krystalle (Verbindung des salzs. Salzes mit der Chlorzinkverbindung des Farbstoffs), die in wässeriger Lösung (20 g zum l) mit conc. Salzsäure (40 ccm) versetzt, kleine dunkelblaue, auf der schmalen Seite metallglänzende Blättchen der Formel $C_{16}H_{18}N_4S, HCl$ ausfallen lassen. Dieselben krystallisiren mit $1^1/_2$ oder auch mit 4 Mol. Wasser, welches sie bei 110° verlieren; in Wasser und Alkohol sind sie leicht löslich und werden sie aus den Lösungen (welche durch Schwefelwasserstoff und unterschwefligs. Natrium entfärbt werden) durch Chlorzink, Kaliumdichromat, Quecksilberchlorid, Kali- und Natronlauge, nicht aber Ammoniak, gefällt. Mit Kalilauge destillirt, entweicht der Farbstoff als gelbe, durch Berührung der Luft sogleich sich bläuende Substanz und wird die wässerige ammoniakalische Lösung derselben mit Schwefelwasserstoff behandelt, so scheidet sich ein gelber flockiger Körper ab, der an der Luft in die freie *Base* übergeht, die aus heifsem Wasser umkrystallisirt in grünen metallglänzenden Nadeln erhalten wird. — Um neben dem beschriebenen blauen Farbstoff einen rothen aus Dimethylphenylendiamin zu erhalten, wurde dieses mit einem grofsen Ueberschufs von Schwefelwasserstoffwasser behandelt, sodann mit Eisenchlorid bis zum Verschwinden des Geruches versetzt, hierauf der blaue Farbstoff durch Zinkchlorid abgeschieden und das Filtrat zur Krystallisation verdampft. Die sich abscheidenden metallglänzenden Blättchen oder moosartigen Nadeln werden durch mehrfaches Umkrystallisiren aus heifsem Wasser in broncefarbenen glänzenden Nadeln erhalten von der Formel $C_{16}H_{18}N_4S_4, 2HCl, ZnCl_2 + 2H_2O$. Dieselben verlieren das Krystallwasser schon im Exsiccator, sind in Wasser und Alkohol leicht löslich und werden durch Quecksilberchlorid als Doppelverbindung in schönen dunklen Nadeln gefällt. Die wässerige Lösung wird durch Alkalien entfärbt. — Die blaue Verbindung bildet sich [illegible] der Gleichung $2\ C_8H_{12}N_2 + SH_2 + 2O_2 = C_{16}H_{18}N_4S$ [illegible], die rothe Verbindung nach 2 [illegible] $+ 4H_2S +$ [illegible] $C_{16}H_{15}N_4S_4 + 7H_2O$.

[illegible] (1) hat [illegible] Lauth (2) aus *β-Phenylen-*

[illegible] 2069. — (2) [illegible]

diamin (p-Phenylendiamin, Schmp. 140°) erhaltenen *Farbstoffe* einer näheren Prüfung unterworfen. Nur dieses, nicht die anderen isomeren Phenylendiamine, giebt Farbstoffe. Behandelt man das Diamin in saurer salzs. Lösung anfangs mit Schwefelwasserstoff und später Eisenchlorid, so erhält man das *salzs. Salz* $C_{24}H_{20}N_6S_2$, 2 HCl + 4 H_2O des Farbstoffs in Form grün cantharidenglänzender Krystalle, die durch Umkrystallisiren gereinigt werden können. Dieselben sind in Alkohol und Wasser leicht mit schön violetter Farbe löslich; die Lösungen werden durch reducirende Agentien (H_2S, $Na_2S_2O_3$) entfärbt und lassen mit Säuren, Alkalien nnd Salzen versetzt den Farbstoff ausfallen; Säuren lösen ihn wieder im Ueberschufs. Die durch Ammoniak aus dem salzs. Salz erhaltene freie *Base* hat die Zusammensetzung $C_{12}H_{10}N_3S$ und wahrscheinlich die Formel $C_{24}H_{20}N_6S_2$; in Alkohol und Wasser ist sie weniger löslich als die salzs. Verbindung; ihre Bildung kann durch die Gleichung 4 $C_6H_4(NH_2)_2$ + 2 SH_2 + 5 O = $C_{24}H_{20}N_6S_2$ + 2 NH_3 + 5 H_2O ausgedrückt werden. Das *schwefels. Salz* $C_{24}H_{20}N_6S_2$, H_2SO_4 + H_2O, aus dem salzs. Salz durch Kochen mit verdünnter Schwefelsäure dargestellt, bildet kleine spiefsige, grün metallglänzende Nadeln; das *salpeters. Salz* $C_{24}H_{20}N_6S_2$, 2 HNO_3 + 4 H_2O, mittelst der freien Base und Salpetersäure, zeigt braune Nadeln von grünlichem Flächenschimmer, das *oxals. Salz* $C_{24}H_{20}N_6S_2$, $C_2H_2O_4$ + 4 H_2O dunkelgrüne Nadeln, das *Zinndoppelsalz* $C_{24}H_{20}N_6S_2$, 2 HCl, $SnCl_2$ + H_2O rothbraune, grünlich schimmernde, haarförmige Krystalle; auch eine *Quecksilberchloridverbindung* $C_{24}H_{20}N_6S_2$, 2 HCl, $HgCl_2$, sowie wahrscheinlich eine *Acetylverbindung* $C_{24}H_{18}N_6S_2(C_2H_3O)_2$ existirt.

A. Guyard (1) erhielt das *Carminaphta* (2) durch Oxydation des *Naphtalins* (1 Aeq. 128 g) mittelst Chromsäure (12 Aeq. 600 g) in essigs. Lösung. Die Chromsäurelösung wird zur Naphtalinlösung unter gelinder Wärme hinzugefügt, bis das Gemisch eine grüne Farbe angenommen, sodann aufgekocht unter

(1) Bull. soc. chim. [2] 31, 64. — (2) Laurent's Carminaphton.

Hinzufügung des Restes Säure, endlich mit Alkali oder Alkalicarbonat gesättigt und wieder angesäuert. Hiernach fällt das Carminaphta in Form rother oder braunrother Flocken. Dampft man die grüne oxydirte Flüssigkeit, ehe man zur Fällung schreitet, ein, so wird das Carminaphta zerstört, ebenso geschieht diefs, wenn die Menge Chromsäure vermehrt wird; bei seiner Bildung entbindet sich eine nur sehr geringe Menge Kohlensäure. Dieser Farbstoff färbt Wolle und Seide ohne Mordant dunkel rothbraun und mit Metalloxyden gebeizte Baumwolle chamoisfarben.

Z. Roussin und A. F. Poirrier (1) bringen ein *Naphtionroth* in den Handel, welches Sie mittelst des aus nitrirtem Acetanilid erhaltenen Nitroanilin gewinnen. Dieses wird in das Diazoderivat verwandelt und mit Amidonaphtylsulfosäure in überschüssiger Natronlauge vermischt. — Durch Versetzen des Diazoanilins mit α- und β-Naphtol erhält man orangerothe, mit Phenol gelbe Farbstoffe.

Nach Heinzemann (2) gewinnt man aus den Chromchloridlaugen der *Anthracen*oxydation mittelst Salzsäure und Kaliumdichromat durch Erwärmen mit Mangansuperoxyd die Chromsäure nach folgender Gleichung zurück: $Cr_2Cl_6 + 3 MnO_2 = 2 CrO_3 + 3 MnCl_2$.

A. Rosenstiehl (3) hat Seine (4) Arbeiten über die *Krappfarbstoffe* beschlossen. Folgendes ist dem früher Gegebenen nachzutragen. Kocht man *Purpuroxanthin* (1 Thl.) mit Jodwasserstoff (5 Thl. vom Siedep. 127°) unter Hinzufügung von wenig Phosphor dreifsig Minuten lang, so bildet sich über der Säure eine harzige Masse, kauptsächlich aus *Hydropurpuroxanthin* bestehend, das man auf folgende Weise daraus rein erhält. Die rohe Masse löst man in Eisessig, fügt Wasser bis zur Trübung hinzu und versetzt mit Benzol bis zur Klärung, welches die harzigen Massen aufnimmt; aus dem essigs. Filtrat

(1) Dingl. pol. J. **224**, 423. — (2) Dingl. pol. J. **228**, 165. — (3) Ann. chim. phys. [5] **18**, 224. — (4) JB. f. 1878, 657.

fallen sodann durch Wasser gelbe Flocken aus, welche, aus Eisessig umkrystallisirt, den neuen Körper der Formel $C_{14}H_{10}O_4$ darstellen. Er bildet so bereitet hellgelbe Nadeln, die sich in Alkalilauge leicht mit brauner Farbe auflösen, die Lösung wird indefs durch Oxydation (Regenerirung des Purpuroxanthins) an der Luft leicht orangeroth. In Wasser ist er sehr wenig löslich. — Verlängert man die Einwirkung von Jodwasserstoff und Phosphor auf das Purpuroxanthin, so bilden sich hauptsächlich *Hexahydrüranthracen* (1), *Anthracendihydrür* (2) und ein Oel, welches vielleicht den von Barbier (3) erhaltenen Kohlenwasserstoff $C_{14}H_{30}$ darstellt.

J. Reber (4) erkennt auf folgende Weise, ob Stoffe mit *Krapp* oder künstlichem *Alizarin* gefärbt sind. Er taucht dieselben in eine Lösung von übermangans. Kalium, darauf in eine Säure und beobachtet die eintretende Färbung. Ist dieselbe röthlichgelb, so rührt sie von Krapp, ist sie rosa, von Alizarin her.

G. Auerbach (5) berichtet über *Alizarinblau* (6). Er hat das *Kupfersalz* $(C_{17}H_{10}NO_4)_2Cu$, H_2O und das *Acetylderivat* $C_{17}H_9NO_4(C_2H_3O)_2$ dargestellt, giebt dem Blau deshalb die Formel : $C_{17}H_{11}NO_4$ und läfst es nach der Gleichung $C_{14}H_7O_4(NH_2)$ (Amidoalizarin) + C_3H_4O (Acroleïn) = $C_{17}H_{11}NO_4$ + H_2O entstehen. Erhitzt man Alizarinblau mit Essigsäureanhydrid auf 180°, so bildet sich *Diacetylanthracenblau*, welches eine unbeständige, in orangegefärbten Nadeln erscheinende, bei 224,5° schmelzende Verbindung ist.

G. Witz (7) hat eine Abhandlung über *Anthracenblau* veröffentlicht. Daraus ist hervorzuheben, dafs zur Entdeckung desselben auf Geweben Phosphorsäure vom spec. Gewicht 1,4350 ein gutes Erkennungsmittel ist, weil sie sich damit orangeroth färbt und weil die gefärbte Flüssigkeit durch Zusatz von Wasser nicht ausgefällt wird.

(1) JB. f. 1869, 491. — (2) JB. f. 1868, 394. — (3) JB. f. 1874, 425. — (4) Monit. scientif. [3] **9**, 685. — (5) Chem. Soc. J. **35**, 799. — (6) JB. f. 1878, 605, 1192. — (7) Dingl. pol. J. **232**, 337.

Prud'homme (1) hat einen neuen, von der Firma Baeyer in den Handel gebrachten Farbstoff, das *Anthracenviolett*, mit dem *Galleïn* (2) verglichen, mit welchem er grofse Aehnlichkeit zeigt. Von diesem unterscheidet er sich indefs dadurch, dafs er in Cörulein (2) nicht verwandelt werden kann, eine gröfsere Festigkeit gegen Licht zeigt und durch seine Widerstandsfähigkeit gegen Eisen- und Aluminiummordants in kochender Seifenlauge.

W. H. Perkin (3) hat einen längeren Aufsatz über Fabrikation von künstlichem und natürlichem *Alizarin* geschrieben, welcher technisch-wichtige Notizen bringt, deren wesentlicher Inhalt indefs der technischen Chemie bekannt sei dürfte.

C. Gräbe und C. Liebermann (4) berichten über *künstliches Alizarin* (5) im Zusammenhange und macht A. Rosenstiehl (6) in Rücksicht darauf Prioritätsansprüche geltend.

Um das *Amidoazobenzol* (7) als Farbstoff zu verwenden, mufs man es nach F. Gräfsler (8) in die *Sulfosäure* mittelst 3 bis 5 Thl. rauchender Schwefelsäure bei 100° und diese in das Kalisalz verwandeln, welches letztere in Teigform in den Handel kommt.

O. N. Witt (9) berichtet über neue *Farbstoffe*, die als *Azoverbindungen* (10) charakterisirt sind. Vermischt man molekulare Mengen von *Nitrosodimethylanilinchlorhydrat* (36 g) und *m-Toluylendiamin* (24 g), die in je $^1/_2$ l Wasser gelöst wurden, so färbt sich die Mischung unter anfänglicher Grünfärbung tief blau und scheiden sich allmählich aus derselben flach prismatische, kupferbraun metallisch glänzende Krystalle (*Toluylenblau*) aus, von denen aus der Lösung durch Kochsalz noch weitere Massen gefällt werden können. Dieselben haben die Zusammensetzung

(1) Monit. scientif. [3] **9**, 1254. — (2) JB. f. 1878, 1186. — (3) Monit. scientif. [3] **9**, 971. — (4) Monit. scientif. [3] **9**, 394. — (5) JB. f. 1868, 393, 479, 480; f. 1869, 491, 600, 1159; f. 1870, 570, 572, 630, 1242. — (6) Monit. scientif. [3] **9**, 564. — (7) JB. f. 1869, 673. — (8) Dingl. pol. J. **232**, 192; **234**, 422. — (9) Ber. 1879, 931; Dingl. pol. J. **233**, 247; Monit. scientif. [3] **9**, 1013; Chem. Soc. J. **35**, 356. — (10) Siehe die kurze Mittheilung (Tropäoline) JB. f. 1877, 503 und diesen JB. S. 467.

$C_{15}H_{18}N_4.HCl + H_2O$ und lösen sie sich leicht mit kornblumenblauer Farbe in kaltem Wasser, Alkohol oder Eisessig. Diese Lösung färbt sich durch Säuren (Bildung saurer Salze) rothbraun, essigs. Natron stellt indefs die ursprüngliche Farbe wieder her. Mittelst Zinnchlorürlösung geht dieses Toluylenblau in einen Körper der Formel $C_{15}H_{20}N_4$ (*Leukotoluylenblau*) über, dessen *Zinndoppelsalz* $C_{15}H_{20}N_4$. HCl, $SnCl_2$ analysirt werden kann, der aber durch Oxydationsmittel, selbst Platinchlorid, in Toluylenblau mit grofser Leichtigkeit zurückverwandelt wird. Letzteres erscheint somit nach dem Schema $(CH_3)_2$=N-C_6H_4-N=CH-$C_6H_2(NH_2)$-NH_2 constituirt, während das Leukotoluylenblau die Constitutionsformel $(CH_3)_2$=N-C_6H_4-NH-CH_2-C_6H_2 (NH_2)-NH_2 besitzt. — Kocht man die Lösung des Toluylenblaus (während 15 bis 20 Minuten), so spaltet es sich in das Leukoblau und eine neue Verbindung, das *Toluylenroth* $C_{15}H_{16}N_4$ [$(CH_3)_2$N-C_6H_4-N=$\overline{\text{C-}C_6H_2}$(NH)-$NH_2$], welches aus der Lösung vortheilhaft durch Hinzufügung von nicht zu viel (Normal-) Zinnchlorürlösung von der Leukobase getrennt wird. Diese bleibt dabei in Lösung, während das Toluylenroth als *Zinndoppelsalz* sich in metallisch glänzenden Krystallen abscheidet. Die freie, aus demselben erhaltene Base krystallisirt mit 4 Mol. Wasser ($C_{15}H_{16}N_4$, 4 H_2O) in orangerothen Nadeln, die bei 150 bis 160° wasserfrei werden und zwei Reihen von Salzen bilden. Die *sauren* Salze, welche himmelblaue Farbe besitzen, sind unbeständig und spalten sich auf Wasserzusatz in freie Säure und neutrale Salze, die rosenrothe Lösungen bilden. — Werden 9 g *Toluylenblau* (3 Mol.) mit 2,4 g Toluylendiamin (2 Mol.) in wässeriger, mit Essigsäure angesäuerter Lösung 12 Stunden lang auf 35 bis 40° erhitzt, so entsteht nach der Gleichung 2 $(CH_3)C_6H_3(NH_2)_2$ + 3 $C_{15}H_{18}N_4$ = 3 $C_{15}H_{20}N_4$ + $C_{14}H_{14}N_4$ eine neue Base (*Toluylenviolett*) ($C_{14}H_{14}N_4$), welche mittelst Schwefelsäure als *Sulfat* gefällt werden kann. Dieses läfst sich durch Ueberführen in das Chlorhydrat und Zersetzung des letzteren durch Alkalien in das *Hydrat* verwandeln, welches carminrothe Kryställchen bildet, die das Wasser bei 120 bis 130° verlieren. Die wasserfreie Base ähnelt dem Toluylenroth durchaus, doch

ist sie schwieriger löslich als dieses und sind die Lösungen fleischfarben mit orangegelber Fluorescenz. Sie bildet rothe Krystalle mit grünem Flächenschimmer sowie zwei Reihen von *Salzen*, deren neutrale schwierig löslich sind, blauviolette Farbe besitzen und gut krystallisiren. Die Base besitzt wahrscheinlich die Constitutionsformel NH_2-$C_6H_3(CH_3)$-N=$\overline{C\text{-}C_6H_3(N}$H)-$NH_2$.

Die von Demselben (1) beschriebenen *Azofarbstoffe* (*Tropäoline*) sind auch anderweitig (2) erwähnt worden.

Die Abhandlung von E. Schunck (3) über die Darstellung von *Indigo* aus *Polygonum tinctorium* hat Derselbe (4) noch etwas weiter ausgedehnt. Als gleichfalls Indigo gebende Pflanzen (von den Blättern) werden noch genannt : *Bletia Tankervillae*, *Indigofera tinctoria* sowie *Galega officinalis*, *Hedysarum Onobrychis*, *Polyyonum Fagopyrum*, *Polygonum Persicaria*, *Rhinanthus Crista-Galli*, *Saphora japonica*, *Spilanthes oleracea*.

G. Stein (5) bestimmt auf folgende Weise den Gehalt von käuflichem *Türkischrothöl* (*ricinusölsulfos. Ammon* oder *pyroterebinsulfos. Ammon*) (6) an Wasser. In einem Porcellanschälchen von 125 ccm Inhalt werden 10 g Türkischrothöl abgewogen, 75 ccm kalt gesättigter Kochsalzlösung (26 : 100), sodann 25 g getrocknetes Wachs hinzugefügt und wird endlich das Ganze auf dem Wasserbade erhitzt. Das reine Türkischrothöl, welches in kochsalzhaltigem Wasser unlöslich ist, scheidet sich an der Oberfläche wasserfrei ab und verbindet sich mit dem geschmolzenen Wachs, wodurch es mit diesem nachher gewogen werden kann.

E. Schunck (7) hält den *Purpur* der Alten für einen Farbstoff aus der Indigblaugruppe und nennt ihn *Punicin*.

(1) Dieser JB. S. 467; vgl. JB. f. 1877, 503. — (2) Chem. Soc. J. **35**, 179; Monit. scientif. [3] **9**, 579. — (3) JB. f. 1878, 1193. — (4) Chem. News **39**, 119, 129, 143; Monit. scientif. [3] **9**, 442; Pharm. J. Trans. [3] **10**, 67. — (5) Ber. 1879, 1174. — (6) Vgl. JB. f. 1878, 1193. — (7) Chem. Soc. J. **35**, 589; Chem. News **39**, 285.

Photographie.

G. Willis (1) läfst zur Fabrikation von haltbarem *Silberpapier* das gesilberte Albuminpapier, nachdem es oberflächlich trocken ist, mit der nicht albuminirten Seite auf einer Auflösung von 30 g Citronensäure in 450 g Wasser 10 Secunden lang schwimmen und hängt es dann zum Trocknen auf. Dieses Papier hält sich trocken und vor Licht geschützt aufbewahrt zwei bis drei Monate.

A. Ott (2) hat einc Vorschrift zur Darstellung von *Pigmentpapier* für die *Kohlephotographie* (3) gegeben, bestehend in folgender Mischung : 100 Thl. Gelatine, 25 Thl. Candiszucker, 5 Thl. Glycerin event. 5 Thl. Kaliumdichromat, in 50 Thl. Wasser gelöst, 300 bis 400 Thl. Wasser und 2 bis 5 Thl. Farbstoffe. Man läfst die Mischung im Wasserbade warm werden und filtrirt sodann.

J. B. Germeuil-Bonnaud (4) benutzt zur Herstellung *farbiger Photographien* ein *Albuminpapier*, welches zunächst in eine Lösung von 30 g Glycerin, 50 g einer sechsprocentigen Silbernitratlösung und 500 ccm Wasser 2 Minuten lang eingetaucht und dann getrocknet wird. Nun belichtet man, bis eben das Bild zum Vorschein kommt, trägt die mit 5 g Glycerin, 5 g arabischem Gummi und 500 ccm Wasser verriebenen Farben auf, trocknet, imprägnirt mit ammonsalzhaltigem Eiweifs, bringt nochmals ins Silberbad und belichtet das Bild endlich unter dem Negativ, wonach es fixirt wird.

D. Townsend (5) bespricht verschiedene Methoden der *Photographie* und unter diesen den Procefs von H. Pellet, der in den Jahresberichten noch keine Erwähnung gefunden. Derselbe liefert blaue Copien auf weifsem Grunde mittelst eines gummirten oder besser albuminirten Papieres, welches mit einer Lösung von 10 Thl. Eisenchlorid, 100 Thl. Wasser und 5 Thl. Citronen-

(1) Chem. Centr. 1879, 698. — (2) Dingl. pol. J. **231**, 69. — (3) JB. f. 1869, 1177. — (4) Dingl pol. J. **232**, 551. — (5) Monit. scientif. [3] **9**, 663.

säure oder Weinsäure getränkt ist. Das Eisenchlorid des Papiers wird durch das Licht zu Chlorür reducirt und behandelt man den vorbereiteten Rahmen in der Dunkelkammer, bis ein Bild auf dunkelgelbem Grund erscheint, worauf das Papier in ein Bad aus 24 Thl. gelbem Blutlaugensalz und 100 Thl. Wasser kommt. Das entwickelte Bild wäscht man darauf mit einer Lösung von 1 Thl. Chlorwasserstoffsäure und 10 Thl. Wasser. Umgekehrt läfst sich mit demselben Papier durch eine Auflösung von 25 Thl. rothem Blutlaugensalz in 100 Thl. Wasser auch eine weifse Copie auf blauem Grunde anfertigen. — H. Pellet (1) macht dazu eine Bemerkung.

(1) Monit. scientif. [3] 9, 1024.



Mineralogie.

Allgemeines.

Pichard (1) constatirte bei einer Reihe von Magnesiumcarbonaten und Magnesiumsilicaten *alkalische Reactionen.*

A. Cossa (2) wies *Cer, Lanthan* und *Didym* im Scheelit von Traversella und Meymac, den Apatiten von Jumilla, Capo di Sales, Cerno, Mercado, Miask, Greiner, Snarum, dem Nassauer Staffelit, mehreren Phosphoriten, Osteolithen und Coprolithen nach, ferner im Marmor von Carrara, dem Muschelkalk von Avellino und in der Asche thierischer Knochen.

Daubrée (3) bespricht die *Quellen der Phosphorsäure* in der anorganischen Natur und zieht Parallelen zwischen dem Phosphatgehalt der irdischen Eruptivgesteine und dem Vorkommen von Phosphor in den Meteoriten.

M. A. Gaudin (4) publicirt weitere (5) *Structurformeln für Harmotom, Feldspath, Turmalin.*

H. Fischer (6) schlägt behufs genauerer *Fixirung der Farbennuancen* vor, die Nomenclatur von Radde's internationaler Farbenscala zu Grunde zu legen.

(1) Im Ausz. Zeitschr. Kryst. **3**, 631. — (2) Compt. rend. **87**, 377; Jahrb. Min. 1879, 615; Zeitschr. Kryst. **3**, 447. — (3) Monit. scientif. [3] **9**, 1173. — (4) Compt. rend. **88**, 158. — (5) Vgl. JB. f. 1878, 1199. — (6) Jahrb. Min. 1879, 854.

Metalloïde.

Bonnefoy (1) beschreibt die südböhmischen *Graphit*lager.

F. Fouqué und A. M. Lévy (2) beobachteten polysynthetische *Diamant*krystalle von etwa 0,02 mm Gröfse in einen Opal eingebettet, der seinerseits als secundäres Product in einem Gestein auftritt, als dessen nähere Bestandtheile sich Oligoklas, Augit und Magneteisen nachweisen liefsen. Das Stück, angeblich anstehendes Gestein, entstammt den africanischen Diamantfeldern.

A. v. Lasaulx (3) bespricht die *Schwefel*ablagerungen Siciliens und giebt über die begleitenden Mineralien, Kalkspath, Aragonit, Gyps, Cölestin, Baryt, Quarz, Opal, Melanophlogit, einige Notizen.

Metalle.

H. Sjögren (4) fand im *Wismuth* von Nordmark, Wermland, das mit Eisenkies und einem serpentinartigen Mineral in Kalkspath vorkommt :

Bi	Pb	Fe	S	Summe
63,84	28,65	2,46	5,18	100,13.

Nach dem mikroskopischen Befund ist der Schwefel als Bleiglanz und Eisenkies vorhanden.

Nach F. Heddle (5) kommt gediegen *Eisen* im Magneteisensande (6) von Daleburn, Insel Unst, Schottland, vor.

P. v. Jeremejew (7) wies durch Untersuchung eines grofsen Materials (5 kg) uralischen *Platin*sandes nach, dafs neben regellos gestalteten Körnern Krystalle von hexaëdrischem Typus häufiger sind, als man gewöhnlich annimmt, während octaëdrisch entwickelte zu den gröfsten Seltenheiten gehören. Aufser O und

(1) Ann. min. [7] **15**, 157. — (2) Compt. rend. **89**, 1125. — (3) Jahrb. Min. 1879, 490. — (4) Im Ausz. Jahrb. Min. 1879, 611; Zeitschr. Kryst. **3**, 203. — (5) Zeitschr. Kryst. **3**, 330. — (6) Vgl. diesen JB. unter Magneteisen. — (7) Im Ausz. Zeitschr. Kryst. **3**, 436.

$\infty O \infty$ kommt ∞O, $\infty O^{3}/_{2}$, $\infty O^{5}/_{3}$, $\infty O 2$, $\infty O 3$, sowie ein unmefsbares mO vor; Zwillingsbildungen treten nach dem Spinellgesetz auf. Die Gröfse der Krystalle schwankt zwischen 1 und 3,5 mm, die Farbe zwischen silberweifs bis hellstahlgrau (spec. Gew. = 16,772 bis 17,5831) und dunkelgrau (spec. Gew. = 14,2201 bei 14,3151). Das *Iridium*, das in Körnern oder in undeutlichen Krystallen dem Platin beigemengt ist, ist von den hellen Varietäten desselben nur sehr schwer zu unterscheiden. Am häufigsten kommt der Würfel allein vor, seltener $\infty O \infty . O . \infty O$, noch seltener $O . \infty O \infty . \infty O$, am seltensten $\infty O \infty . \infty O^{4}/_{3} . \infty O 3$. Aufserdem wurden auch polysynthetische Zwillinge beobachtet. Das spec. Gew. wurde bestimmt für oktaëdrische Krystalle zu 22,7700 bis 22,7735, für hexaëdrische zu 22,6472 bis 22,6681, für die von Ssucho-Wissim zu 22,6472 bis 22,7735 und für die von Newjansk zu 22,8053 bis 22,8361. — Ueber eine Methode zur Darstellung von Eisenplatinlegirung vgl. diesen JB. unter Laurit (einfache Sulfuride).

Nach G. Attwood (1) finden sich im Districte La Pastora des zu Venezuela gehörigen Theiles von Guayana, Südamerika, ungefähr unter 7°25′ nördlicher Breite und 62°10′ westlich von Greenwich, *Gold*brocken bis zu 800 g Gewicht etwa 1 m tief im Boden. Sie sind mit einer dunkelbraunen glasurähnlichen Rinde umgeben, welche von den Arbeitern vor dem Verkaufe durch Hämmern entfernt wird. Eine Probe ergab beim Schmelzen mit Borax 12,58 Proc. Verlust und die Zusammensetzung unter Nr. 1. Eine zweite Probe wurde mit Salzsäure und Natron behandelt, wobei 6,69 Proc. (2) in Lösung gingen, und zwar lieferte die Behandlung mit Salzsäure die Stoffe Nr. 5 (im Ganzen 3,03 Proc.), die Einwirkung von Natron die Stoffe unter Nr. 6 (im Ganzen 3,11 Proc.). Dafs die Summirung dieser beiden Portionen vom Gesammtverlust um 0,55 Procent abweicht, wird durch die Anwesenheit von Eisenhydroxyd er-

(1) Chem. Soc. J. **35**, 427. — (2) Die von Attwood in direct gefundenen Zahlen (grains) gegebenen Werthe sind im Folgenden in Procente umgerechnet. *F. N.*

klärt. Das auf diese Weise gereinigte Gold ergab einen Schmelzverlust von 0,68 Proc. und die Zusammensetzung unter Nr. 2. Verschieden von diesem auf secundärer Lagerstätte gefundenen Golde ist das der Quarzgänge, die in der Nachbarschaft auftreten, wie das aus letzterem in Potosi dargestellte Goldamalgam (Nr. 3) und die für das Gold in demselben gewonnene Berechnung (Nr. 4) zeigt. Aus dieser Differenz und aus dem Umstande, dafs sich sowohl bei der Behandlung mit Salzsäure als auch nach der mit Natron sehr feines, mehlartiges Gold, dem frisch gefällten ähnlich, auf der Oberfläche des Klumpens nachweisen läfst, schliefst Attwood, dafs sich die Stücke auf secundärer Lagerstätte durch Ansatz frisch ausgefällten Goldes vergröfsern.

	Hg	Cu	Ag	Fe	Au	Summe
1.	—	—	6,84	—	93,14	99,98
2.	—	—	5,44	—	94,54	99,98
3.	55,55	1,79	3,57	Spur	39,08	99,99
4.	—	4,03	8,03	—	87,94	100.

	SiO_2	Fe_2O_3	CaO	MgO	Summe
5.	1,30	96,21	1,62	0,87	100
6.	49,21	48,57	2,22	—	100.

G. H. F. Ulrich (1) bespricht die australischen Goldfelder und ihre Productionsfähigkeit, welche nach Ihm auch für die Zukunft eine grofsartige sein wird.

Selenide; Arsenosulfuride; einfache Sulfuride; Sulfosalze.

F. Pisani (2) analysirte *Selenide aus den peruanischen Anden.* Sie bilden zusammen mit Kupferlasur, Malachit und Kieselkupfer dünnplattenförmige Massen, offenbar kleine Gänge. Während Nr. 1 bis 3, von bleigrauer Farbe, den Harzer Varie-

(1) Jahrb. Min. 1879, 347. — (2) Compt. rend. **88**, 391; Jahrb. Min. 1880, **1**, Referate 15; Zeitschr. Kryst. **4**, 403.

täten des Selenkupferbleis, welche ebenfalls in ihrer Zusammensetzung stark schwanken, nahe stehen, ist Nr. 4 äufserlich dem Buntkupfererz sehr ähnlich und vermuthlich eine besondere Species, der Formel $(Cu_2Pb)_3Se_2$ nahe entsprechend.

	Se	Pb	Cu	Ag	Co	Fe	X [1])	Summe	Sp. G.
1.	48,4	30,6	20,6	—	—	—	1,2	100,8	5,5
2.	37,3	40,0	16,7	1,2	0,8	0,8	1,7	98,5	6,38
3.	29,7	62,1	6,7	—	0,2	0,3	—	99,0	7,55
4.	42,5	13,9	42,8	—	0,3	0,4	—	99,9	6,26.

[1]) Gangart.

F. Sandberger (1) beschreibt *Glaukodot* aus dem körnigen Kalke von Auerbach a. d. Bergstrafse als vermuthliches Muttermineral der von gleicher Fundstelle schon früher bekannten Kobaltblüthe. Auch Erdkobalt wurde beobachtet.

A. Hilger (2) analysirte *Zinkblende* aus dem Lettenkohlensandstein von Rothenburg an der Tauber.

Zn	S	Fe_2O_3	X [1])	Summe
62,37	30,69 [2])	1,33	5,64	100,03.

[1]) Unlöslich. — [2]) Berechnete Schwefelmenge 30,61.
Spuren von Kupfer und Thallium.

Auch K. Vrba (3) schliefst aus Seinen Messungen an einem brasilianischen *Magnetkies*krystall auf ein rhombisches Krystallsystem der genannten Species (4).

S. B. Christy (5) kommt an der Hand einer kritischen Prüfung des Vorkommens sowie durch eine Reihe von Lösungsexperimenten zu dem Resultate, dafs sich die Ablagerungen von *Zinnober* nicht durch Sublimation, sondern aus Lösungen gebildet haben. — A. Hilger (6) analysirte die von F. Sandberger (7) beschriebenen Gemenge von *Quecksilber-* und *Antimonerzen* aus Mexico und deutet sie als Zinnober, Metazinnober und Stiblith:

Hg	S	Sb	O	H_2O	X [1])	Summe	Sp. G.
15,79	2,54	59,66	15,66	2,29	2,51	98,45	4,46.

[1]) Unlöslicher Rückstand.

(1) Jahrb. Min. 1879, 369. — (2) Jahrb. Min. 1879, 130. — (3) Zeitschr. Kryst. 3, 190; Jahrb. Min. 1879, 621. — (4) Vgl. JB. f. 1878, 1207. — (5) Sill. Am. J. [3] 17, 453. — (6) Jahrb. Min. 1879, 130. — (7) Vgl. JB. f. 1876, 1276.

J. B. Hannay (1) bezieht die Resultate der Analyse eines mit Eisenkies verunreinigten, im Uebrigen aber angeblich homogenen *Erzes aus Ballarat*, Victoria, auf die complicirte, an diejenige Seines Youngit (2) erinnernde Formel 10 ZnS + 3 (Fe, Mn)S + 2 PbS.

Pb	Zn	Fe	Mn	Sb	S	SiO_2	Summe	Sp. G.
26,02	35,42	9,16	1,28	0,25	27,48	0,18	99,69	4,56.
27,73	36,62	8,73	1,30	—	27,28	0,10	99,76 [1]	

[1]) Die Summirung ergiebt 101,76. F. N

A. Frenzel (3) macht darauf aufmerksam, dafs gewisse *Wismuthglanze*, angeblich aus Bolivia, äufserlich, namentlich der Farbe nach, dem Antimonglanz so ähnlich sind, dafs nur die chemische Untersuchung vor Verwechselungen schützen kann.

N. v. Kokscharow (4) stellt die an russischen *Eisenkiesen* beobachteten Formen zusammen; darunter ist $\frac{{}^9/_2\,O\,{}^9/_2}{2}$ neu.

H. Sainte-Claire Deville und H. Debray (5) erhielten künstlichen *Laurit*, indem Sie 1 Theil Ruthenium, 10 Theile Pyrit und 1 Theil Borax 8 bis 10 Stunden lang einer lebhaften Rothgluth aussetzten. Es bildet sich Schwefelruthenium, das sich in dem zu Einfach-Schwefeleisen umgewandelten Pyrit löst und bei langsamem Erkalten in Oktaëdern und Hexaëdern (Seitenlänge 1 bis 2 mm) ausscheidet. Analysen ergaben :

1. und 2. Analysen; 3. Werthe der Formel RuS_2.

	1.	2.	3.
Ru	63,0	61,9	61,9
S	37,0	38,1	38,1.

Stark erhitzt giebt der so gewonnene Laurit cubisch krystallisirtes Ruthenium. Genau derselbe Gang des Experiments liefert bei Anwendung von Platin Schwefelplatin in Krystallnadeln und aus diesem eine unmagnetische Eisenplatinlegirung mit etwas mehr als 11 Proc. Eisen.

(1) Im Ausz. Zeitschr. Kryst. 4, 99. — (2) Vgl. JB. f. 1878, 1206. — (3) Jahrb. Min. 1879, 57. — (4) Im Ausz. Jahrb. Min. 1879, 893. — (5) Compt. rend. 89, 587; Jahrb. Min. 1880, 1, Referate 178; Zeitschr. Kryst. 4, 420.

K. Vrba (1) publicirt Correcturen (A) der von K. Preis ausgeführten Analyse (2) Seines *Frieseïts*, ferner eine neue desselben Minerals (B), endlich eine von J. Janovsky ausgeführte des *Sternbergits* (D) von Joachimsthal. Nach diesen Resultaten ist der Frieseït auf die Formel $Ag_2Fe_5S_8$ (C), der Sternbergit auf $Ag_4Fe_9S_{15}$ (E) zu beziehen und beide ordnen sich der von A. Streng (3) für die Silberkiese angenommenen allgemeinen Formel unter.

a. Analyse; b. auf 100 berechnet.

	Ag	Fe	S	SiO_2	Summe
A. a.	29,1	37,4	33,0	—	99,5
b.	29,25	37,59	33,16	—	100
B. a.	27,6	37,3	33,9	—	98,8
b.	27,94	37,75	34,31	—	100
C.	28,72	37,24	34,04	—	100
D. a.	30,03	34,67	33,14	1,32	99,16
b.	30,69 [1])	35,44	33,87	—	100
E.	30,51	35,59	33,90	—	100.

[1]) Im Original steht irrthümlich 30,39. F. N.

A. Schrauf (4) deutet die von A. Streng (5) an dem von Ihm als *Feuerblende* bestimmten Mineral von Chañarcillo angestellten Messungen auf *Rittingerit*. A. Streng (6) macht auf Schwierigkeiten aufmerksam, welche dieser Deutung physikalischer und chemischer Seits entgegenstehen.

H. Sjögren (7) bezieht die Resultate der unten reproducirten Analyse des *Bjelkits* von der Ko- oder Bjelkegrube, Wermland, auf die Formel 2 PbS, Bi_2S_3 und erklärt die hiervon abweichenden Angaben Lundström's (8) durch Beimengungen von Magnetkies in dem von Diesem analysirten Materiale. Es würde dann Bjelkit mit *Cosalit* identisch sein.

(1) Zeitschr. Kryst. 3, 186; Jahrb. Min. 1879, 620. — (2) Vgl. JB. f. 1878, 1207. — (3) JB. f. 1878, 1208. — (4) Jahrb. Min. 1879, 144; ausführl. Jahrb. Min. 1879, 597. — (5) Vgl. JB. f. 1878, 1209. — (6) Jahrb. Min. 1879, 547. — (7) Im Ausz. Jahrb. Min. 1879, 611; Zeitschr. Kryst. 3, 203; Ber. 1879, 1723. — (8) Vgl. JB. f. 1877, 1269.

Bi	Pb	Fe	S	Summe [1])	Sp. Gew.
42,40	40,30	1,01	16,29	100	6,89 bis 6,75.

1) Nach Abzug von 2,19 Proc. Bergart auf 100 reducirt.

Derselbe (1) benennt *Galenobismutit* ein neues Mineral der Formel PbS, Bi_2S_3, das derb oder etwas strahlig auf der Kogrube, Nordmark, vorkommt.

A. Analyse. — B. Werthe der Formel.

	Bi	Pb	S	Fe	Summe	Sp. Gew.
A.	54,41	27,42	17,06	Spur	98,80	6,88
B.	55,62	27,43	16,95	—	100	—

W. J. Comstock (2) analysirte 5 cm grofse Tetraëder von *Fahlerz*, welches nach H. Sewell das Silbererz der bei Huallanca am Ostabhange der Anden in einer Meereshöhe von 4400 m gelegenen Silbergruben Peru's ist. Die Krystalle überkleiden in grofser Anzahl die Wandungen gewaltiger (7—9 m im Durchmesser haltender) Hohlräume. Die Analyse führt zu RS : R_2S_3 = 1 : 3,6.

1. und 2. Analyse; 3. Mittel. — Spec. Gew. = 4,7.

	S	Sb	As	Ag	Cu	Fe	Zn	Summe
1.	26,69	9.08	13,35	3,95	39,01	5,46	2,14	99,68
2.	26,79	9,04	13,62	3,77	39,16	n. best.	n. best.	—
3.	26,74	9,06	13,49	3,86	39,09	5,46	2,14	99,84.

M. Bárcena's *Livingstonit* ist, wie wir einer Notiz J. W. Mallet's (3) entnehmen, ein Schwefelantimonquecksilbereisen (4). E. S. Dana (5) giebt der bei Huitjuco, Mexico, vorkommenden Verbindung (6) die Formel 4 Sb_2S_3, HgS, FeS_2.

V. v. Zepharovich (7) bestimmt ein Mineral vom Matzenköpfl bei Brixlegg, Tirol, durch Krystallmessung als *Enargit*. Dasselbe kommt in sehr kleinen Krystallen zugleich mit Dolomitrhomboëdern auf Klüften und in Drusen eines Erzgemenges vor, welches wesentlich aus Fahlerz und Eisenkies besteht.

(1) Im Ausz. Jahrb. Min. 1879, 612; Zeitschr. Kryst. 3, 203; Ber. 1879, 1723. — (2) Sill. Am. J. [3] 17, 401; Zeitschr. Kryst. 4, 87. — (3) Sill. Am. J. [3] 16, 360. — (4) Hiernach ist die Notiz JB. f. 1876, 1277 zu corrigiren. — (5) Second appendix to the fifth edition of Dana's Mineralogy, 35. — (6) Vgl. diesen JB. unter Bárcenit (Antimonate). — (7) Zeitschr. Kryst. 3, 600; Jahrb. Min. 1880, 1, Referate 160.

A. Sjögren (1) giebt als Fundort für *Manganosit* (2) neben Långbans Grube auch Mofsgrube, Nordmark, Wermland, an. Die begleitenden Mineralien sind auch hier Pyrochroït (3), Hausmannit, Manganspath, Brucit, Schwerspath neben etwas Hornblende und Granat. Unter dem Mikroskop wurde O, ∞O und ∞O∞ beobachtet. Das Mineral ist unter Wasser beständig, an der Luft oxydirt es.

Nach E. Kalkowsky (4) ist das Krystallsystem des *Tenorits* triklin; die Krystalle sind Blättchen mit vorwaltendem $\infty\bar{P}\infty$; Zwillingsbildung nach $\breve{P}\infty$; Zwillingsachse die Combinationskante zwischen $\breve{P}\infty$ und $\infty\bar{P}\infty$.

E. Bertrand (5) fand unter *Rubinen* aus der Provinz Battambang, Siam, eine gröfsere Anzahl, die als optisch zweiachsig reagirten.

A. v. Lasaulx (6) beschreibt die *Eisenglanz*krystalle vom Mte. Calvario bei Biancavilla am Aetna. — Baills (7) behandelt die Eisenerze von Bilbao. Nach den zahlreichen Analysen sind es meist *Rotheisensteine*, mit 80,8 bis 92 Proc. Eisenoxyd, zum Theil aber auch Brauneisensteine mit 75 bis 78 Proc. Eisenoxyd. — M. Coppola (8) erhielt Rotheisenstein und selbst Eisenglanz in geringen Mengen durch Einwirkung von Kochsalz und Wasserdämpfen auf Vesuvlava.

J. Hirschwald (9) beschreibt einen 3 mm grofsen *Quarz*krystall als Einschlufs in Quarz, mit dem Stammkrystall in paralleler Stellung. Bedeckt war der Einschlufs mit einer sehr dünnen irisirenden Haut, vermuthlich organischer Substanz. Der Krystall stammt von Middleville, New-York. — A. Fren-

(1) Im Ausz. Jahrb. Min. 1879, 613; Ber. 1879, 1723 (Corresp.). — (2) Vgl. JB. f. 1878, 1210. — (3) Vgl. diesen JB. unter Oxydhydrate. — (4) Zeitschr. Kryst. **3**, 279; Jahrb. Min. 1880, **1**, Referate 15. — (5) Im Ausz. Zeitschr. Kryst. **3**, 642. — (6) Zeitschr. Kryst. **3**, 294; Jahrb. Min. 1880, **1**, Referate 45. — (7) Ann. min. [7] **15**, 209. — (8) Gazz. chim. ital. **9**, 452; Ber. 1879, 2368 (Corresp.). — (9) Jahrb. Min. 1879, 377.

zel (1) verwandte einen besonders reinen *Heliotrop*, der sich als Geröll im Thal des Arpatschai (Gerstenflusses) bei Alexandrapol, Armenien, findet, zur Analyse :

SiO_2	Al_2O_3	FeO	CaO	MgO	K_2O	Na_2O	H_2O
88,90	0,71	4,15	0,45	0,59	0,95	0,48	4,10.

Summe = 100,33. — Spec. Gew. = 2,12 bis 2,27.

F. Sandberger (2) giebt *Zirkon* als Gemengtheil in Glimmer- und Hornblendegesteinen des Spessarts an.

O. Lüdecke (3) berechnet aus Messungen an dem *Anatas* aus dem Porphyr der Liebecke bei Wettin das Achsenverhältnifs

$$a : c = 1 : 1,7850.$$

A. Sauer (4) weist für eine Reihe sächsischer Gesteine sowie solcher der Gotthardsuite nach, dafs der von Meyer, Riefs u. A. als Zirkon bestimmte mikroskopische Gemengtheil gewisser Gneifse, Glimmerschiefer, Hornblendegesteine und Eklogite *Rutil* ist.

E. Reyer (5) schildert die geologischen und bergmännischen Verhältnisse des *Zinnsteins* im sächsisch-böhmischen Erzgebirge. — Th. Kjerulf und W. C. Brögger (6) beschreiben einen 300 kg schweren Block, angeblich aus New South Wales stammend, der wesentlich aus Zinnstein neben Eisenoxyd, Quarz und Beryll besteht. Auch einige Pseudomorphosen von Zinnstein nach Orthoklas fanden sich vor.

F. Mauro (7) fand einen dunkelblaugrünen *Spinell* (*Gahnit*) aus dem krystallinischen Kalke von Tiriolo, Calabrien, zusammengesetzt aus :

Sb_2O_3	Al_2O_3	ZnO	MgO	FeO	Summe	Spec. Gew.
0,35	63,64	21,28	12,84	4,53	102,14	3,70 bei 12°.

(1) Im Ausz. Jahrb. Min. 1879, 88. — (2) Jahrb. Min. 1879, 368. — (3) Im Ausz. Jahrb. Min. 1879, 619; Zeitschr. Kryst. **4**, 544. — (4) Jahrb. Min. 1879, 569. — (5) Jahrb. geol. Reichsanst. 1879, 1 und 405; Jahrb. Min. 1879, 915. — (6) Jahrb. Min. 1879, 566. — (7) Gazz. chim. ital. **9**, 70; Ber. 1879, 685 (Corresp.); Zeitschr. Kryst. **4**, 388.

Die Analyse führt zu dem Verhältnisse $\overset{II}{R}O : Al_2O_3 + Sb_2O_3 = 1 : 0,9782$. — A. Damour (1) analysirte einen *Gahnit*, der in abgerundeten Körnern oder in Krystallen der Combination O.∞O in den Diamanten führenden Sanden der brasilianischen Provinz Minas Geraes vorkommt. Sie sind gelblich, bläulichgrün oder blau und zeigen zum Theil bei Kerzenlicht andere, bald blafsgrüne, bald tiefrothe Farben; die letztere Varietät wurde analysirt :

Al_2O_3	ZnO	FeO	X [1])	Summe	Spec. Gew.
59,41	33,82	6,41	0,14	99,54 [2])	4,52 bis 4,56.

[1]) Flüchtige Substanzen. — [2]) Die Summirung giebt vielmehr 99,78.

F. Heddle (2) untersuchte chromhaltige *Magneteisensande* aus Schottland.

1. Vereinzelte Körner im Sande von Dale burn im Norden der Insel Unst; der Sand enthält metallisches Eisen (3). — 2. Sand von Loch of Trista.

	Fe_2O_3	Cr_2O_3	FeO	MnO	CaO	MgO	SiO_2	Summe
1.	57,29	9,40	24,94	0,40	1,12	—	7,20	100,35
2.	56,69	17,33	15,55 [1])	0,60	1,29	3,90	5,10	100,66.

[1]) Zu niedrig, da bei der betreffenden Bestimmung ein Theil des Erzes ungelöst blieb.

Derselbe (4) fand eine blätterige Varietät des *Brucits* von der Norwickbay, Schottland, zusammengesetzt aus :

MgO	FeO	MnO	CaO	H_2O	Summe	Spec. Gew.
67,99	0,41	0,31	Spur	30,99	99,70	2,336.

H. Sjögren und A. E. Nordenskjöld (5) beschreiben *Pyrochroït* (6) von der Mofsgrube, Nordmark, Wermland (7). Das Mineral ist weifs bei perlgrau, krystallisirt in sechsseitigen Prismen, oder kommt kleinblätterig oder derb in erbsengrofsen Kugeln vor. An der Luft schwärzt es sich. Die von L. Stahre ausgeführten Analysen beziehen sich auf perlgrauen krystallisirten (A) und auf bläulichweifsen derben Pyrochroït (B).

(1) Im Ausz. Jahrb. Min. 1879, 594; Zeitschr. Kryst. 3, 641. — (2) Zeitschr. Kryst. 3, 330 und 335. — (3) Vgl. diesen JB. S. 1180. — (4) Zeitschr. Kryst. 3, 332. — (5) Im Ausz. Jahrb. Min. 1879, 613 u. 614; Zeitschr. Kryst. 3, 204 u. 205. — (6) Vgl. JB. f. 1864, 832. — (7) Vgl. diesen JB. S. 1187.

	MnO	FeO	CaO	MgO	H_2O	CO_2	Summe
A.	76,56	0,47	0,29	2,39	18,57	1,99	100,27
B.	77,67	0,20	Spur	1,33	20,00	1,07	100.27.

A. Schrauf (1) fand, dafs der von Breithaupt und Plattner als Kupferphosphat beschriebene *Thrombolith* keinen Phosphor, sondern Antimon enthalte und ist geneigt, die Resultate Seiner mit sehr wenig Material ausgeführten Analyse (A) auf die Formel 10 CuO, 3 Sb_2O_5 + 19 H_2O (B) zu beziehen.

	Sb_2O_3	Sb_2O_5	CuO	Fe_2O_3	X [1])	Y [2])	Summe
A.	6,65	32,52	39,44	1,05	16,56	3,78	100
B.	—	43,54	39,46	—	17,00	—	100.

1) Glühverlust. — 2) Sonstiger Verlust, vielleicht Sb_2O_3.

F. Heddle (2) belegt eine weifse, etwas faserige Varietät des *Pyroaurits* aus dem Serpentin (3) der schottischen Insel Haaf-Grunay mit dem Namen *Igelströmit.*

Fe_2O_3	MgO	CO_2	H_2O	Summe
22,13	37,80	1,02	39,27	100,22
22,45	37,57	1,03	39,51	100,56
23,62	36,85	—	40,02	100,49.

W. C. Brögger (4) benutzte besonders schöne *Atakamit*krystalle aus Chili zu Controlmessungen, aus denen Er das Achsenverhältnifs a : b : c = 0,661862 : 1 : 0,753022 ableitet. Eine bereits 1864 von Th. Hiortdahl ausgeführte Analyse hatte ergeben :

CuCl	CuO	H_2O	X [1])	Summe
31,78	55,26	12,47	0,21	99,72.

1) Unlöslich.

Borate ; Carbonate.

H. Baumhauer (5) glaubt aus Seinen Aetzungsversuchen am *Boracit* auf ein rhombisches Krystallsystem schliefsen zu

(1) Zeitschr. Kryst. 4, 28; Jahrb. Min. 1880, 1, Referate 338. — (2) Zeitschr. Kryst. 3, 334. — (3) Vgl. diesen JB. unter Serpentin. — (4) Zeitschr. Kryst. 3, 488. — (5) Zeitschr. Kryst. 3, 337; Jahrb. Min. 1880, 1, Referate 168.

müssen mit dem Achsenverhältnifs a : b : c : = $\sqrt{2} : \sqrt{2} : 1$ = 1 : 1 : 0,70711. Die Formen würden sich dann umwandeln: $\infty O \infty$ zu $\infty P . 0P$; ∞O zu $P . \infty \breve{P} \infty . \infty \bar{P} \infty$; $+ \frac{O}{2}$ zu $2 \bar{P} \infty$; $- \frac{O}{2}$ zu $2 \breve{P} \infty$.

J. R. M. D. Irby (1) liefert eine ausführliche krystallographische Monographie des *Kalkspaths*. Er behandelt neben 156 sicher gemessenen Einzelformen 37 zweifelhafte und giebt für alle eine vollständige Winkeltabelle. Beigefügt sind neue Messungen einiger Hessenberg'scher Originale. — H. Baumhauer (2) beschreibt eine Manipulation, mittelst deren man durch Druck aus prismatischen Spaltungsstücken von Kalkspath Zwillinge nach — $^1/_2$R herstellen kann. — Nach H. Sjögren (3) enthält ein Kalkspath, der in erbsengrofsen röthlichen, rhomboëdrisch spaltbaren Körnern in körnigem Kalke bei Laangban, Schweden, vorkommt :

$BaCO_3$	$MnCO_3$	$CaCO_3$	Summe
2,04	10,06	87,14	99,24.

F. Heddle (4) analysirte einige Carbonate der *Kalkspathreihe* aus Schottland.

1. *Ankerit* aus dem Serpentin der Insel Ting of Norwick; Spaltungswinkel 73°54'. — 2. *Breunnerit*, der mit Talk (5), Dolomit und Magneteisen in dem gleichen Gesteine der Norwickbay vorkommt; Spaltungswinkel 73°10'. — 3. *Dolomit* desselben Fundorts; Spaltungswinkel 73°43'. — 4. *Dolomit* von der Ostküste der Insel Haaf-Grunay; fast loses Aggregat kleiner Körner.

	$CaCO_3$	$MgCO_3$	$FeCO_3$	$MnCO_3$	Al_2O_3	SiO_2	X [1])	Summe
1.	51,80	38,00	7,82	2,31	—	0,02	—	99,95
2.	—	91,39	6,78	0,78	0,14	0,60	0,10	99,79
3.	52,55	43,77	1,97	1,37	—	—	0,10	99,76
4.	53,80	44,85	0,77	0,08	Spur	0,87	—	100,37.

[1]) Talk.

Spec. Gew. : 1. = 2,91 ; 2. = 3,093 ; 3. = 2,865 ; 4. = 2,81.

(1) Inauguraldissertation, Bonn; im Ausz. Zeitschr. Kryst. 3, 612. — (2) Zeitschr. Kryst. 3, 588; Jahrb. Min. 1880, 1, Referate 153. — (3) Im Ausz. Jahrb. Min. 1879, 612; Zeitschr. Kryst. 3, 204. — (4) Zeitschr. Kryst. 3, 331 u. 334. — (5) Vgl. diesen JB. unter Talk.

N. v. Kokscharow (1) bestimmt nach den besten, eigenen und fremden Messungen für *Breunnerit* R = 107°23'40'', a : c = 1 : 0,811234. Eine von P. Nicolajew ausgeführte Analyse eines im Chloritschiefer von Miask eingeschlossenen braunen Krystalls ergab :

CO_2	MgO	FeO	Fe_2O_3	Summe	Sp. Gew.
49,97	40,50	8,55	0,67	99,69	3,10.

G. J. Brush und E. S. Dana (2) beschreiben von der Phosphatfundstelle (3) in Fairfield County *Manganspath*, der dort sehr häufig theils in körnigen Massen, theils in Krystallen mit dem Spaltungswinkel von 106°49' vorkommt. Von S. L. Penfield ausgeführte Analysen ergaben :

1. und 2. Analysen; 3. Mittel.

	CO_2	FeO	MnO	CaO	MgO	X [1])	Summe
1.	37,78	16,74	44,68	0,33	Spur	0,35	99,88
2.	37,80	16,78	44,50	0,33	„	0,29	99,70
3.	37,80	16,76	44,59	0,33	„	0,32	99,80.

[1]) Unlöslich.

Spec. Gew. = 3,76.

Nach A. Hilger (4) zeigt ein *Zinkspath* von Ems, Nassau, der mit Eisenkies und Eisenspath Krusten über Quarz bildet, folgende Zusammensetzung :

ZnO	CO_2	Fe_2O_3 [1])	S	X [2])	Summe
52,42	28,31	4,90	1,30	12,17	99,10.

[1]) Theilweise als FeS_2 vorhanden. — [2]) Rückstand.

G. A. König (5) nennt ein als gelbe Iucrustation auf Granit bei Philadelphia vorkommendes Mineral *Randit* und bezieht die Resultate der mit sehr wenig Material ausgeführten Analyse auf die Formel $Ca_5U_2C_6O_{20} + 3\,H_2O$.

CO_2	U_2O_3	CaO	H_2O	Summe
29,34 [1])	31,63	32,50	6,53	100.

[1]) Aus der Differenz bestimmt.

(1) Im Ausz. Jahrb. Min. 1879, 898. — (2) Sill. Am. J. [3] 18, 50; Zeitschr. Kryst. 4, 74. — (3) Vgl. diesen JB. unter Phosphaten; JB. f. 1878, 1230. — (4) Jahrb. Min. 1879, 130. — (5) Im Ausz. Zeitschr. Kryst. 3, 596.

F. Heddle (1) belegt ein wasserhaltiges Carbonat von Calcium, Magnesium und wenig Eisen mit dem Namen *Hibbertit*. Das Mineral, ein gelbes Pulver, kommt auf einer in Serpentin eingeschlossenen Chromeisenlagerstätte an der Norwickbay, Schottland, vor.

Sulfate; Wolframiate.

A. Schmidt (2) vervollständigt den von A. Schrauf (3) gegebenen Katalog der Formen des *Wolnyn* durch fünf an dem von Muzsaj neu beobachtete : $\infty\check{P}4$, $^2/_3 P$, $^1/_5 P$, $\check{P}2$, $^1/_2 \check{P}2$.

S. M. Babcock (4) beschreibt *Cölestin* aus dem Muschelkalk von Jühnde bei Göttingen. An einzelnen Krystallen vorgenommene Messungen ergaben die Elemente

$$a : b : c = 0{,}779515 : 1 : 1{,}28118$$

und eine Analyse folgende Zusammensetzung :

SrO	SO_3	$CaCO_3$ [1])	X [2])	Summe
56,08	43,18	0,40	0,22	99,88.

1) Vielleicht ist das Calcium als Sulfat isomorph beigemengt. — 2) Rückstand.

Spec. Gew. der Krystalle = 3,863, des groben Pulvers = 3,92 bei 20°.

A. Brezina (5) benennt ein neues *basisches Kupfersulfat* nach dem Fundorte *Herrengrundit*. Ein Vergleich mit den übrigen basischen Kupfersulfaten ergiebt Ihm, daſs dieselben (Langit, Herrengrundit, Brochantit und Warringtonit) chemischer Seits eine continuirliche Reihe von Mischungen verschiedener Zusammensetzungen bilden, während sie auch in krystallographischer Hinsicht bei aller Unmöglichkeit, die Formen auf einander zu beziehen, gewisse Analogien darbieten, „wie dieſs bei dimorphen Körpern der Fall zu sein pflegt". Hinsichtlich der nähern Motivirung dieser Sätze ist auf das ausführliche Detail

(1) Im Ausz. Zeitschr. Kryst. 3, 332. — (2) Im Ausz. Zeitschr. Kryst. 3, 428. — (3) Vgl. JB. f. 1860, 786. — (4) Jahrb. Min. 1879, 835. — (5) Zeitschr. Kryst. 3, 359; Jahrb. Min. 1879, 897.

des Originals zu verweisen. Herrengrundit wird auf ein monoklines (vielleicht triklines) System und die Achsenverhältnisse a : b : c = 1,82 : 1 : 2,80; a c = 91°10′ bezogen. Eine von F. Berwerth ausgeführte Analyse ergab die Werthe a, nach Abzug von Kalk als Gyps die unter b.

	SO_3	CuO	CaO	H_2O	Summe
a.	24,62	54,16	2,05	19,61	100,44
b.	23,04	57,52	—	19,44	100.

Auf die Wasserbestimmung (durch Glühen) legt der Analytiker selbst keinen Werth und behält sich vor, sie durch andere Methoden zu controliren.

A. Carnot (1) beschreibt zwei Sulfate von der Silbergrube Lucky boy bei dem Butterfield Canon südlich vom Salzsee in Utah als *Mallardit* und *Luckit* (nach gewöhnlichen Principien würde vielmehr „Luckyit" zu bilden sein). Das erstere Mineral, $MnSO_4 + 7 H_2O$, kommt in parallelfaserigen Massen vor, deren Individuen nach optischen Untersuchungen dem monoklinen Systeme angehören. Die ursprünglich farblosen und durchsichtigen Krystalle werden an der Luft weifs und opak unter Verlust von 2 H_2O. Dieselbe Verbindung, $MnSO_4 + 5 H_2O$, erhielt Carnot in triklinischen Krystallen durch langsames Abdunsten einer Lösung bei etwa 15°, während die monokline Verbindung mit 7 H_2O erhalten wurde, sowie die Temperatur 6° nicht überstieg. — Luckit, ein Sulfat der Formel $(Fe, Mn)SO_4 + 7 H_2O$, worin Fe : Mn = 9 : 1, krystallisirt in lichtblauen, luftbeständigen, vermuthlich monoklinen Krystallen.

1. Mallardit. — 2. Luckit.

	SO_3	FeO	MnO	MgO	CaO	H_2O [1]	X [2]	Summe
1.	29,0	—	23,6	0,6	0,7	44,5	1,6	100
2.	26,3	21,7	1,9	0,2	0,5	42,2	7,2	100.

[1] Aus der Differenz bestimmt. — [2] Unlöslicher Rückstand.

A. Frenzel (2) untersuchte *Eisensulfate* von der Insel Tscheleken, Kaspisee.

(1) Compt. rend. 88, 1268; Jahrb. Min. 1880, 1, Referate 17. — (2) Im Ausz. Jahrb. Min. 1879, 87.

1. *Gelbeisenerz* von Sarakaja, 1,5 km von der Westküste entfernt; pulverförmige ockergelbe Masse mit Knollen in Ablagerungen bis 6 m mächtig. Unter dem Namen Karabuja wird das Mineral mit Granatäpfelschalen zur Herstellung einer schwarzen Farbe verwendet; a. Analyse; b. dieselbe nach Abzug des aus Kalkmergel bestehenden Rückstands.

2. *Gelbeisenerz* von der Hochebene Urus, etwa 5 km von Sarakaja; etwas lichter als das erstere; a. Analyse, b. nach Abzug des aus Thon bestehenden Rückstandes; der Kalkgehalt rührt von verunreinigendem Gyps her.

3. *Eisenvitriol* von der Hochebene Urus, das Salz Nr. 4 in einer ungefähren Mächtigkeit von 0,3 m bedeckend; grün in Körnern und gröfseren Stücken, die letzteren bisweilen mit Kernen noch unzersetzten Eisenkieses.

4. *Urusit* in mehr denn meterdicker Lage unter Nr. 3; citron- bis pomeranzgelb, weich, in erdigen Partien und in Knollen; unter dem Mikroskop stellt sich das Mineral als Haufwerk rhombischer Krystalle dar, der Combination $\infty \breve{P} \infty . \infty \bar{P} \infty . \infty P . \bar{P} \infty . P . 0P$, durch Auftreten oder Vorwalten von 0P an nur einem Ende hemimorph entwickelt; a. Analyse nach Abzug von 3 Proc. Rückstand, b. Werthe der Formel $2 Na_2O, Fe_2O_3, 4 SO_3, 8 H_2O$, auf welche Frenzel das neue, von Ihm nach dem Fundorte benannte Mineral bezieht.

	SO_3	Fe_2O_3	CaO	MgO	K_2O	Na_2O	H_2O [1])	X [2])
1 a.	30,30	19,00	18,60	0,20	0,35	2,29	12,86	16,50
b.	36,24	22,73	22,25	0,24	0,42	2,74	15,38	—
2 a.	29,62	39,70	4,70	0,20	0,74	3,28	10,96	10,80
b.	33,20	44,51	5,27	0,22	0,83	3,68	12,29	—
3.	29,10	25,75 [3])	—	0,30	—	—	44,85	—
4 a.	42,08	21,28	Spur	Spur	—	16,50	19,80	—
b.	42,78	21,39	—	—	—	16,58	19,25	—

1) Aus der Differenz bestimmt mit Ausnahme von Nr. 4 a., deren Summe = 99,66. — 2) Rückstand. — 3) FeO.

Spec. Gew. 2. = 2,72; 4. = 2,22.

A. Arzruni (1) untersuchte *Coquimbit*krystalle, von Meyen 1832 auf der Lagerstätte beim Dorfe Ramillas unweit Copiapo, Provinz Coquimbo, nördliches Chili, gesammelt. Das Lager führt neben Coquimbit noch Copiapit, Stypticit, Haarsalz, Kupfervitriol und vermuthlich auch Eisenvitriol, ist etwa 5 m mächtig und wahrscheinlich aus Eisenkies entstanden. Die bis 2 cm grofsen hexagonalen Krystalle von kurzsäulenförmigem Typus zeigten die Formen $\infty P . 0P . P$, mitunter auch $\infty P2$, $P2$,

(1) Zeitschr. Kryst. 3, 516; Jahrb. Min. 1880, 1, Referate 167.

$^1/_2$ P und $^1/_3$ P mit dem Achsenverhältnisse a : c = 1 : 1,5645. Die von E. Bamberger ausgeführte Analyse bestätigte die von H. Rose aufgestellte Formel $Fe_2S_3O_{12} + 9 H_2O$, oder unter Berücksichtigung der Verhältnisse zwischen dem Eisen und dem isomorphen Aluminium $(^1/_4 Al, ^3/_4 Fe)_2S_3O_{12} + 9 H_2O$.

1. und 2. Analysen, nach Abzug kleiner Mengen von SiO_2 und von MgO, letztere als $MgSO_4 + 7 H_2O$. — 3. und 4. Dieselben nach Umrechnung des Al_2O_3 zu Fe_2O_3. — 5. Formel.

	Fe_2O_3	Al_2O_3	SO_3	H_2O	Summe
1.	23,56	4,91	42,45	28,70	99,62
2.	22,63	4,88	43,57	28,92 [1])	100
3.	30,48	—	41,48	28,04	100
4.	29,57	—	42,33	28,10	100
5.	28,47	—	42,70	28,83	100.

[1]) Aus der Differenz bestimmt.

O. Lüdecke (1) giebt eine ausführlichere Beschreibung eines von K. v. Fritsch *Reinit* genannten neuen Minerals von Kimbosan in Kei, Japan. Das in einem einzigen großen Krystall des quadratischen Systems in der Combination von P. P∞ bekannte Mineral kommt mit Quarz vor und ist nach der von E. Schmidt ausgeführten Analyse Eisenwolframiat. Annähernde Messungen führten zu dem Achsenverhältnisse

Hauptachse : Nebenachse = 1,279 : 1.

Fe	W	O	Summe	Spec. Gew.
18,92	59,85	20,93	99,70	6,640.

Spuren von CaO, MgO, Ta_2O_5 (?).

Ein Vergleich der gefundenen Werthe mit denen der Formel $FeWO_4$ ergiebt :

	FeO	WO_3
Analyse	24,33	75,47
Formel	23,68	76,31.

(1) Jahrb. Min. 1879, 286; Zeitschr. Kryst. 4, 543; Min. Petr. Mitth. [2] 2, 359.

Phosphate, Arseniate, Vanadinate; wasserfreie, wasserhaltige, solche mit Haloïdsalzen.

C. Klein (1) publicirt Messungen am *Xenotim* aus dem Binnenthal und von der Fibia am St. Gotthard. Den Berechnungen wird das Achsenverhältnifs a : c = 1 : 0,6186746, was für P 82°22'4" ergiebt, zu Grunde gelegt.

F. Sandberger (2) benennt in einer vorläufigen Mittheilung ein seltenes weifses Zersetzungsproduct des *Triphylins* vom Rabenstein bei Zwiesel, Bayern, *Leucomanganit.* — S. L. Penfield (3) liefert Analysen des Triphylins von Norwich, Massachusetts (Nr. 1), und von Bodenmais, Bayern (Nr. 2), sowie des *Lithiophilits* von Branchville, Connecticut (Nr. 3) :

	P_2O_5	FeO	MnO	CaO	MgO	Li_2O	Na_2O	H_2O
1 a.	44,72	26,40	17,87	0,16	0,49	9,37	0,32	0,53
b.	44,80	26,40	17,80	0,33	0,45	9,34	0,38	0,30
Mittel	44,76	26,40	17,84	0,24	0,47	9,36	0,35	0,42
2 a.	43,16	36,23	8,95	0,08	0,84	8,14	0,31	0,92
b.	43,19	36,20	8,96	0,12	0,83	8,15	0,22	0,82
Mittel	43,18	36,21	8,96	0,10	0,83	8,15	0,26	0,87
3 a.	45,22	13,10	31,93	—	—	9,26	0,28	0,17
b.	45,22	12,92	32,12	—	—	n. best.	0,30	n. best.
Mittel	45,22	13,01	32,02	—	—	9,26	0,29	0,17.

Summen : 1 a. = 99,86 ; 1 b. = 99,80 ; Mittel = 99,84 ; 2 a. = 99,45 (einschliefslich 0,82 Proc. Gangmasse) ; 2b. = 99,33 (einschliefslich 0,84 Proc. Gangmasse) ; Mittel = 99,39 (einschliefslich 0,83 Proc. Gangmasse) ; 3 a. = 100,27 (einschliefslich 0,31 Proc. Gangmasse) ; Mittel 100,26 (einschliefslich 0,29 Proc. Gangmasse).

Spec. Gew. 1 = 3,534 ; 2 = 3,549 ; 3 = 3,482.

In die folgende Tabelle sind aufser den Resultaten dieser Analysen auch diejenigen einer früher publicirten (4) desselben Analytikers, welche den Triphylin von Grafton, New-Hampshire, betrifft, sowie die der von Wells (5) ausgeführten Analyse des Lithiophilits aufgenommen :

(1) Jahrb. Min. 1879, 536. — (2) Jahrb. Min. 1879, 369. — (3) Sill. Am. J. [3] 17, 226; Jahrb. Min. 1879, 901 ; Zeitschr. Kryst. 3, 594. — (4) Vgl. JB. f. 1877, 1298. — (5) Vgl. JB. f. 1878, 1233.

	P	:	$\overset{II}{R}$	:	$\overset{I}{R}$
Triph., Bodenmais :	1	:	1,07	:	0,91
„ Norwich :	1	:	1,00	:	1,00
„ Grafton :	1	:	1,05	:	0,97
Lithioph., Branchville (Penf.) :	1	:	0,99	:	0,98
„ „ (Wells) :	1	:	1,00	:	0,93.

Sämmtliche Zahlen entfernen sich nur wenig von dem durch die Formel $\overset{I}{R}_3PO_4 + \overset{II}{R}_3P_2O_8 = \overset{I}{R}\overset{II}{R}PO_4$ geforderten Werthe.

A. Frenzel (1) giebt als neuen Fundort für *Wapplerit* (2) Andreasberg an.

Descloizeaux u. A. Damour (3) untersuchten *Cabrerit* (4) von Laurium. Die optisch-krystallographische sowie die chemische Uutersuchung bestätigt die Isomorphie mit Kobalt- und Nickelblüthe. Die Analyse ergab :

As_2O_5	NiO	CoO	MgO	FeO	H_2O	Summe	Sp. G.
41,40	28,72	Spur	4,64	2,01	23,11	99,88	3,11.

A. Schrauf (5) stellt eigene und fremde Resultate über die Untersuchungen der *Phosphorkupfer* zusammen und vereinigt die betreffenden Species zu einer Gruppe : *Lunnit.* Chemisch sind dieselben wechselnde Mischungen der drei Molecüle:


(A) *Phosphorochalcit* $= Cu_6P_2H_6O_{14} = Cu_5P_2H_4O_{12} + Cu(HO)_2$;


(B) *Ehlit* $= Cu_5P_2H_6O_{13} = Cu_5P_2H_4O_{12} + H_2O$;


(C) *Dihydrit* $= Cu_5P_2H_4O_{12}$.

Hiernach ist $A = C + Cu(HO)_2$; $B = C + H_2O$. Die krystallisirten Lunnitspecies sind vorwiegend aus C zusammengesetzt und deshalb auch *Dihydrit* zu benennen. Sie enthalten am wenigsten Wasser, das erst über 200° entweicht, und haben das höchste spec. Gew. (4,4). Die theils isolirten, theils kugelig aggregirten Krystalle sind nur nach dem Typus verschieden, sonst aber auf dieselben Elemente :

$$\text{Triklin};\ a : b : c = 2{,}8252 : 1 : 1{,}53395;\ bc = 89^\circ 29{,}5';$$
$$ac = 91^\circ 0{,}3';\ ab = 90^\circ 39{,}5'$$

(1) Jahrb. Min. 1879, 56. — (2) Vgl. JB. f. 1874, 1273. — (3) Im Ausz. Jahrb. Min. 1879, 598; Zeitschr. Kryst. **3**, 640. — (4) Vgl. JB. f. 1874, 1275. — (5) Zeitschr. Kryst. **4**, 1; Jahrb. Min. 1880, **1**, Referate 336.

beziehbar. Die mürben strahlig-faserigen Vorkommnisse von Ehl, *Ehlit*, sind zersetzte Dihydrite mit beigemengtem Kupfersilicat (spec. Gew. = 4,10). Die amorphen Varietäten, *Pseudomalachit*, zeigen die complicirtesten Mischungsverhältnisse, verlieren das Wasser theilweise schon unter 200° und besitzen ein spec. Gew. = 4,2. Von Schrauf's eigenen Analysen führt Nr. 1 zu 3 C + 1 A; Nr. 2 nach Abzug des Kieselkupfers zu C; Nr. 3 zu 1 A + 1 B + 1 C; Nr. 4 zu 4 A + 2 B + 1 C.

1. Dihydrit von Rheinbreitbach; halbkugelige Aggregate, oberflächig krystallisirt; a. Analyse; b. Werthe der Formel 3 C + 1 A. — 2. Ehlit von Ehl; a. Analyse; b. Kieselkupfer, aus SiO_2 berechnet; c. Rest; d. derselbe auf 100 reducirt; e. Werthe von A — 3. Pseudomalachit von Nischne Tagilsk; a. Analyse; b. Werthe von 1 A + 1 B + 1 C. — 4. Pseudomalachit von Libethen; a. Analyse; b. nach Abzug des Quarzes auf 100 reducirt; c. Werthe von 4 A + 2 B + 1 C.

	P_2O_5	CuO	FeO	H_2O	SiO_2	Summe	Spec. Gew.
1 a.	23,86	69,25	0,19	6,76	—	100,06	4,309
b.	23,69	69,56	—	6,75	—	100	—
2 a.	22,07	66,97	0,30	7,59	3,01	99,94	4,1024
b.	—	3,99	—	1,80	3,01	8,80	—
c.	22,07	62,98	0,30	5,79	—	91,14	—
d.	24,22	69,10	0,33	6,35	—	100	—
e	24,69	69,05	—	6,26	—	100	—
3 a.	23,23	69,02	—	8.09	—	100,34	4,175
b.	23,15	69,03	—	7,82	—	100	—
4 a.	22,16	69,11	0,22	8,02	0,11 [1]	99,62	4,1556
b.	22,26	69,46	0,22	8,06	—	100	—
c.	22,33	69,58	—	8,09	—	100	—

[1]) Quarz.

Bei 200° verlor 1. = 0; 2. = 0,151; 3. = 0,175; 4. 0,209 Proc.

Derselbe (1) bezieht den *Libethenit* auf ein monoklines Krystallsystem mit den Elementen :

a : b : c = 1,4255 : 1 : 1,34625; ac = 90°56'.

Die Differenzen in den Winkeln erklärt Er durch „Polydymie", d. h. „Zwillingsbildung, welche sich bei scheinbar homogenem

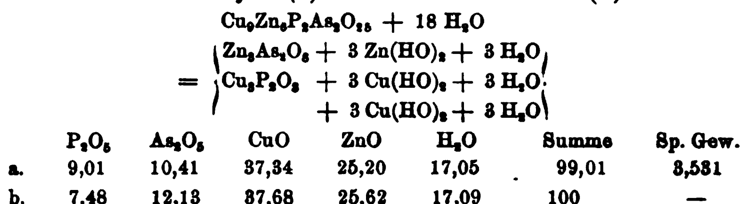
(1) Zeitschr. Kryst. 3, 19; Jahrb. Min 1880, 1, Referate 337.

Krystallkern durch die molecularen Umlagerungen der Flächensegmente, also Zwillingsstellung in der äufsersten Zone, verräth".

Derselbe (1) nennt ferner *Veszelyit* (2) eine im triklinen System mit den Achsenelementen

$$a : b : c = 0{,}7101 : 1 : 0{,}9134;\ bc = 89^\circ 31';\ ac = 103^\circ 50';\ ab = 89^\circ 34'$$

krystallisirende Mineralspecies von Morawicza, welche in dünnen Krusten, selten deutlich krystallisirt Granatfels oder Brauneisen überzieht. Die Analyse (a) führt auf die Formel (b)



$$Cu_9Zn_6P_2As_2O_{25} + 18\ H_2O$$

$$= \left\{\begin{array}{l} Zn_3As_2O_8 + 3\ Zn(HO)_2 + 3\ H_2O \\ Cu_3P_2O_8 \ + 3\ Cu(HO)_2 + 3\ H_2O \\ \qquad\quad + 3\ Cu(HO)_2 + 3\ H_2O \end{array}\right\}$$

	P_2O_5	As_2O_5	CuO	ZnO	H_2O	Summe	Sp. Gew.
a.	9,01	10,41	37,34	25,20	17,05	99,01	3,531
b.	7,48	12,13	37,68	25,62	17,09	100	—

Dafs nach A. Schrauf's Untersuchungen der *Thrombolith* aus der Zahl der Phosphate zu streichen ist, wurde bereits erwähnt (3).

G. J. Brush und E. S. Dana (4) publiciren wiederholt Ihre Arbeit über die Manganphosphate (5) aus Connecticut und vervollständigen Ihre Studien durch zwei weitere Abhandlungen (6), in denen Sie über den *Fairfieldit* (7) nähere Mittheilungen geben, eine neue Species, *Fillowit*, beschreiben und die begleitenden Mineralien, eine chloritähnliche Substanz (8), Chabasit (9) und Manganspath (10) schildern. Fairfieldit tritt in zwei äufserlich verschiedenen Varietäten auf, die eine (Nr. 1) in blätterigen und radialen Aggregaten, selten deutlichen Krystallen in Höhlungen des Reddingit (11), die andere (Nr. 2),

(1) Zeitschr. Kryst. 4, 31; Jahrb. Min. 1880, 1, Referate 339. — (2) Eine vorläufige Mittheilung, die aber das Mineral nur oberflächig und in chemischer Beziehung falsch charakterisirt steht Jahrb. Min. 1874, 608. — (3) Vgl. diesen JB. S. 1190. — (4) Sill. Am. J. [3] 16, 33 u. 114; Zeitschr. Kryst. 3, 576; 4, 69; Jahrb. Min. 1880, 1, Referate 19. — (5) Vgl. JB. f. 1878, 1230. — (6) Sill. Am. J. [3] 17, 359; 18, 45. — (7) Vgl. JB. f. 1878, 1233. — (8) Siehe unter Chlorit. — (9) Siehe daselbst. — (10) Vgl. diesen JB. S. 1192. — (11) Vgl. JB. f. 1878, 1232.

weniger reine, ist von Quarz und einem schwarzen, wesentlich aus Mangan- und Eisenoxyd bestehenden Minerale durchwachsen. Härte = 3,5; spec. Gew. = 3,15. Die Krystalle sind triklinisch mit folgenden Achsenverhältnissen und Winkeln :

	c	:	$\bar{b}$	:	$\breve{a}$		$c\bar{b}$	$c\breve{a}$	$\bar{b}\breve{a}$
	0,7065		3,5757		1,0000	}	102°9′	94°38′	77°20′.
oder :	0,1976		1,0000		0,2797				

An Flächen wurden beobachtet : 0 P, $\infty\breve{P}\infty$, $\infty\bar{P}\infty$, P, $^1/_2$ P, $^1/_3$ P, 4 $\acute{P}$ 4, $\infty\bar{P}\,^3/_2$, ∞ P, $\infty\,\acute{P}\,^3/_2$, $\infty\,\acute{P}$ 2. Die Analysen, von S. L. Penfield ausgeführt, führen zur Formel $R_3P_2O_8 + 2\,H_2O$, worin R = Ca : Mn + Fe = 2 : 1 und Mn : Fe = 2 : 1 ist (Nr. 3). — Fillowit, gewöhnlich körnig, bildet mitunter monokline Krystalle von hexagonalem Typus und den Elementen :

	c (Hauptachse)	:	b	:	a (Klinodiagonale)	
	0,8201		0,5779		1,0000	ac = 89°51′.
oder :	1,4190		1,0000		1,7808	

Von Flächen treten auf : 0 P, 2 P ∞, —P. Härte = 4,5; spec. Gew. = 3,41 bis 3,45. Für die, ebenfalls von S. L. Penfield ausgeführten Analysen (Nr. 4 bis 6) wird die Formel $3\,R_3P_2O_8 + H_2O$ (Nr. 7) angenommen, worin R = Mn : Fe : Ca : Na_2 = 6 : 1 : 1 : 1, jedoch ist vielleicht das Wasser unwesentlich. — Eine Wiederholung der Analyse des Reddingits durch H. L. Wells (Nr. 8 und 9) ergab von den früheren (1) nur wenig abweichende Resultate. — Ein schwarzes Mineral stellte sich als veränderter *Lithiophilit* (2) heraus, bald mit einem Kern unzersetzten Materials (Nr. 11 bis 13, spec. Gew. = 3,39 bis 3,50; Analytiker F. P. Dewey), bald gänzlich umgewandelt (Nr. 14 bis 16, spec. Gew. = 3,26 bis 3,27; Analytiker H. L. Wells). — *Eosphorit*, derbe aber deutlich spaltbare Knollen in einem chloritähnlichen Minerale (3) bildend, lieferte auch bei wiederholter, durch H. L. Wells ausgeführter Analyse (Nr. 10) der angenommenen Formel (4) sich unterordnende Resultate.

(1) Vgl. JB. f. 1878, 1233. — (2) Vgl. diesen JB. S. 1197. — (3) Vgl. diesen JB. unter Chlorit. — (4) Vgl. JB. f. 1878, 1233.

I. *Fairfieldit* : 1. und 2. Analysen der beiden Varietäten; 3. Formel.
II. *Fillowit* : 4. und 5. Analysen; 6. Mittel; 7. Formel.
III. *Reddingit* : 8. Analyse; 9. Dieselbe corrigirt nach Abzug des Quarzes.
IV. *Eosphorit* : 10. Analyse.
V. Zersetzter *Lithiophilit* : 11. und 12. Analysen; 13. Mittel; 14. und 15. Analysen; 16. Mittel.

	P_2O_5	FeO	MnO	CaO	Na_2O	K_2O	Li_2O	H_2O	X [1])	Summe
I. 1.	38,39	5,62	15,55	28,85	0,73	0,13	—	9,98	1,81	100,56
2.	39,62	7,00	12,40	30,76	0,30	—	—	9,67	0,55	100,30
3.	39,30	6,64	13,10	30,99	—	—	—	9,97	—	100
II. 4.	39,06	9,48	39,48	n. best.	5,65	—	0,07	1,75	0,86	—
5.	39,15	9,18	39,36	4,08	5,84	—	0,04	1,56	0,90	100,11
6.	39,10	9,33	39,42	4,08	5,74	—	0,06	1,66	0,88	100,27
7.	40,19	6,80	40,19	5,28	5,84	—	—	1,70	—	100
III. 8.	33,58	7,54	41,28	0,67	Spur	—	—	11,72	4,46	99,25
9.	35,16	7,89	43,22	0,71	Spur	—	—	12,27	—	99,25
IV. 10.	31,39	6,62	22,92	1,48	—	—	—	15,28	1,46	100,49 [2])

[1]) Quarz. — [2]) Einschliefslich 21,34 Al_2O_3.

	P_2O_5	Fe_2O_3	Al_2O_3	MnO	O [1])	CaO	Li_2O	Na_2O	H_2O	Summe
V. 11.	40,79	12,55	0,10	35,83	1,20	0,13	5,71	0,44	3,11	99,86
12.	40,53	12,57	0,09	35,66	1,18	0,23	5,61	0,53	3,03	99,43
13.	40,66	12,56	0,10	35,74	1,19	0,18	5,66	0,49	3,07	99,65
14.	40,25	16,04	—	32,07	1,47	0,74	4,69	0,25 [2])	3,32	—
15.	40,51	15,74	—	31,99	1,50	0,70	4,96	0,28 [2])	3,41	—
16.	40,38	15,89	—	32,03	1,48	0,72	4,83	0,26 [2])	3,37	99,86 [3]).

[1]) In Ueberschufs über den für MnO erforderlichen, woraus für Nr. 13 MnO = 11,66 und Mn_2O_3 = 25,27, für Nr. 16 MnO = 18,80, Mn_2O_3 = 14,71 berechnet wird. — [2]) K_2O. — [3]) Einschliefslich (wie auch in Nr. 15 und 16) 0,90 Proc. Rückstand und Spuren von Natron.

Die Resultate dieser und der früheren Untersuchungen sind in folgender Uebersicht zusammengefafst :

Eosphorit = $R_2Al_2P_2O_{10} + 4\,H_2O$ = $Al_2P_2O_8 + 2\,H_2(MnFe)O_2 + 2\,H_2O$; *Triploïdit* = $R_4P_2O_9 + H_2O$ = $(Mn, Fe)_3P_2O_8 + (Mn, Fe)'(HO)_2$; *Dickinsonit* = $4\,(R_3P_2O_8) + 3\,H_2O$ = $4\,(Mn, Fe, Ca, Na_2)_3P_2O_8 + 3\,H_2O$; *Lithiophilit* = $LiMnPO_4$ = $Li_3PO_4 + Mn_3P_2O_8$; *Reddingit* = $R_3P_2O_8, 3\,H_2O$ = $(Mn, Fe)_3P_2O_8 + 3\,H_2O$; *Fairfieldit* = $R_3P_2O_8, 2\,H_2O$ = $(Ca, Mn, Fe)_3P_2O_8 + 2\,H_2O$; *Fillowit* = $3(R_3P_2O_8) + H_2O$ = $3(Mn, Fe, Ca, Na_2)_3P_2O_8 + H_2O$.

Nach A. Brezina (1) ist der *Autunit* monoklin (vielleicht

(1) Zeitschr. Kryst. 3, 273; Jahrb. Min. 1879, 900.

sogar triklin) mit pseudotetragonaler Symmetrie. Seine Achsenverhältnisse sind

a : b : c = 0,3463 : 1 : 0,3525; ac = 90°30′

und die an ihm beobachteten Flächen erhalten die Symbole : ∞P̆∞, ∞P̄∞, 0 P, — P̆∞, P̄∞, ∞P, ± 2 P̄ 2.

Nach A. Hilger (1) enthält ein *Pyromorphit*, der in hellen Krystallen (∞P. 0P, mitunter auch P) mit Brauneisenstein zu Dernbach, Nassau, vorkommt :

Pb	Ca	Cl	PO_4	X [1])	Summe
75,070	0,300	2,133	21,267	0,313	99,083.

1) Rückstand.

Th. Nordström (2) fand *Vanadinit* auf der Halde der Vretgrube zu Bölet, Kirchspiel Undenäs, Skaraborg's Län. E. Cohen fügt Seinem Referate über die betreffende Analyse eine eigene des Vanadinits von Wanlockhead, Schottland, bei.

1. Bölet; Nordström. — 2. Wanlockhead; Cohen : a. Analyse; b. auf 100 umgerechnet.

	Cl	Pb	PbO	V_2O_5	As_2O_5	X[1])	Summe
1.	2,34	6,67	71,99	17,61 [2])	—	1,39 [3])	100
2 a.	2,44	7,15	69,17	18,89	0,53	2,62 [4])	100,80
b.	2,48	7,29	70,45	19,24	0,54	—	100.

1) Sonstige Stoffe. — 2) Aus dem Verluste bestimmt. — 3) Fe_2O_3. — 4) Des Näheren 0,28 Proc. SiO_2, 1,32 Proc. Fe_2O_3, 0,81 Proc. CaO und 0,21 Proc. MgO.

In Nr. 1 zweifelhafte Spuren von P_2O_5.

W. C. Brögger (3) bestimmte an *Kjerulfin*krystallen (4) unter zu Grundelegung der von Brooke und Miller berechneten Achsenverhältnisse die Formen : ∞P, ∞P̄ 9/8 (?), ∞P̄ 5/2, 2P̄∞, ∞P̄2, ∞P̄ 3/2, ∞P̄4, 5/4 P̄∞ (?), ∞P̆ 3/2, ∞P̄ 7/4, 0P, ∞P̆∞, P̆∞, 2P̄∞, ∞P̄∞, 3P̆∞, 2P, 3P̄6(?), P̄2, 6P̄3(?). Die mitunter bis mehr als 10 cm grofsen Krystalle entstammen einem neuen, von dem früheren aber nicht weit entfernten Fundorte bei Nedre-Havredal, Kirchspiel Bamle, Norwegen, wo sie

(1) Jahrb. Min. 1879, 132. — (2) Im Ausz. Jahrb. Min. 1879, 895; Zeitschr. Kryst. 4, 526. — (3) Zeitschr. Kryst. 3, 474. — (4) Vgl. JB. f. 1875, 1234; f. 1873, 1145.

mit Titaneisen auf einem aus Feldspath, Quarz und Enstatit gebildeten Gange vorkommen. Sie verwittern leicht und sind mitunter gänzlich in eine weifse opake Masse umgewandelt. Zur Entscheidung der Frage nach Identität mit Wagnerit, an welchem ein grofser Theil der obigen Formen nicht bekannt ist, waren die nur annähernd durchführbaren Messungen nicht geeignet, doch scheint eine von F. Dahll ausgeführte vorläufige Analyse für eine solche zu sprechen. F. Pisani (1) kommt durch eine chemische Untersuchung des Materials vom gleichen Fundorte ebenfalls zur Annahme der Identität zwischen beiden Species. Er hält Kjerulfin für einen in der Umwandlung zu Apatit begriffenen Wagnerit. Weifse Adern und Krusten in und um den gelben Kjerulfin ergaben sich als reiner Apatit.

P_2O_5	MgO	CaO	Mg	Fl	X[1])	Summe	Spec. Gew.
43,7	34,7	3,1	6,8	10,7	0,9	99,9	3,12.

1) Rückstand.

P. Thenard (2) erhofft für den *Amblygonit* von Montebras eine solche Mächtigkeit des Vorkommens, dafs das Mineral der Landwirthschaft als Phosphorsäurequelle wichtig werden könne und giebt Aufschliefsungsmethoden an. Wir haben der Arbeit die zwei Analysen, Nr. 1 von Baillache, Nr. 2 von Thenard selbst ausgeführt, zu entnehmen, ferner die Notiz, dafs die Verarbeitung gröfserer Mengen zum deutlichen Nachweis von Kupfer führte, während die Reactionen auf Nickel und Kobalt zweifelhaft blieben.

	P_2O_5	Al_2O_3	Li_2O	K_2O	Na_2O	Fe_2O_3	Fl[1])	SiO_2	X[2])
1.	45,988	28,702	6,750	1,620	0,250	1,710	6,080	2,200	6,700
2.	39,00	25,66	nicht	bestimmt		1,71	nicht	bestimmt.	

1) Sammt flüchtigem Silicium. — 2) Wasser und Verlust.

In Nr. 1 Spur, in Nr. 2 1,10 Proc. CaO.

S. L. Penfield (3) kommt auf Grund neuer Analysen, deren Methode genau beschrieben wird, zu dem Resultate, dafs *Monte-*

(1) Compt. rend. 88, 242; Jahrb. Min. 1879, 595; Zeitschr. Kryst. 3, 644. — (2) Monit. scientif. [3] 9, 1175. — (3) Sill. Am. J. [3] 18 295; Zeitschr. Kryst. 4, 380; Chem News 40, 208.

brasit (Hebronit) und *Amblygonit* chemisch vollkommen identisch seien und sich unter Annahme einer isomorphen Vertretung des Hydroxyls und des Fluors (1) einer einfachen Formel unterordnen :

1. Penig, Sachsen. — 2. Montebras, Frankreich. — 3. Auburn, Maine. — 4. Hebron, Maine. — 5. Paris, Maine. — 6. Hebron, Maine. — 7. Branchville, Connecticut. — 8. Montebras, Frankreich.

a. und b. Analysen; c. Mittelwerthe. — Die Analysen sind nach steigendem Wassergehalte geordnet.

	P_2O_5	Al_2O_3	Mn_2O_3	Fe_2O_3	CaO	Li_2O	Na_2O
1. a.	48,35	33,50	0,12	—	—	8,97	2,06
b.	48,13	33,60	0,15	—	—	8,97	2,03
c.	48,24	33,55	0,13	—	—	8,97	2,04
2. a.	47,10	33,20	—	—	0,25	7,93	3,48
b.	47,07	33,25	—	—	0,24	7,90	n. best.
c.	47,09	33,22	—	—	0,24	7,92	3,48
3. a.	48,56	33,67	—	—	—	9,49	0,96
b.	48,40	33,90	—	—	—	9,42	1,02
c.	48,48	33,78	—	—	—	9,46	0,99
4.	48,53 [1])	34,12	—	—	—	9,54	0,34
5. a.	48,28	33,87	—	—	0,03 [2])	9,88	0,43
b.	48,35	33,50	—	—	n. best. [2])	9,80	0,24
c.	48,31	33,68	—	—	0,03 [2])	9,82	0,34
6. a.	47,44	33,79	—	—	—	n. best.	n. best.
b.	47,44	34,01	—	—	—	9,24	0,66
c.	47,44	33,90	—	—	—	9,24	0,66
7. a.	48,80	n. best.	0,10	0,29	—	9,69	0,15
b.	48,81	34,26	0,10	0,29	—	9,90	0,24
c.	48,80	34,26	0,10	0,29	—	9,80	0,19
8. a.	48,31	33,73	—	—	0,40	9,53	0,34
b.	48,38	33,38	—	—	0,30	9,50	0,33
c.	48,34	33,55	—	—	0,35	9,52	0,33

	H_2O	Fl	Summe	O [3])	Rest	Spec. Gew.
1. a.	1,75	11,26	—	—	—	—
b.	n. best.	n. best.	—	—	—	—
c.	1,75	11,26	105,94	4,74	101,20	—

[1]) Aus der Differenz. — [2]) K_2O. — [3]) Dem Fluor äquivalente Menge Sauerstoff.

(1) Vgl. JB. f. 1878, 1232.

	H_2O	Fl	Summe	O	Rest	Spec. Gew.
2. a.	2,25	10,00	—	—	—	—
b.	2,29	9,86	—	—	—	—
c.	2,27	9,93	104,15	4,02	100,13	3,088
3. a.	3,61	6,26	—	—	—	—
b.	3,52	6,15	—	—	—	—
c.	3,57	6,20	102,48	2,61	99,87	3,059
4.	4,44	5,24	—	—	—	—
5. a.	4,96	4,82	—	—	—	—
b.	4,82	4,82	—	—	—	—
c.	4,89	4,82	101,89	2,03	99,86	3,035
6. a.	5,00	5,53	—	—	—	—
b.	5,10	5,36	—	—	—	—
c.	5,05	5,45	101,74	2,29	99,45	3,032
7. a.	5,93	1,75	—	—	—	—
b.	5,90	1,75	—	—	—	—
c.	5,91	1,75	101,10	0,74	100,36	3,032
8. a.	6,61	1,76	—	—	—	—
b.	6,61	1,74	—	—	—	—
c.	6,61	1,75	100,45	0,74	99,71	3,007.

Diese Analysen führen zu den Verhältnissen:

	P	Al	$\overset{I}{R}$	(OH, Fl)	
1.	1,00	0,96	0,98	1,16	(1,02)
2.	1,00	0,97	0,98	1,17	(1,06)
3.	1,00	0,96	0,97	1,06	(0,91)
4.	1,00	0,97	0,95	1,13	(0,99)
5.	1,00	0,96	0,97	1,17	(1,02)
6.	1,00	0,98	0,95	1,27	(1,13)
7.	1,00	0,97	0,96	1,09	(0,97)
8.	1,00	0,96	0,96	1,21	(1,05)

und zur Formel $Al_2P_2O_8 + 2\overset{I}{R}(OH, Fl) = 2\overset{I}{R}_3PO_4 + 3Al_2P_2O_8 + Al_2(OH, Fl)_6 + 2\overset{I}{R}(OH, Fl)$. Die Constanz der Ueberschüsse in der letzten Reihe läſst sich doppelt deuten: entweder ist ein kleiner Theil des Wassers als Product der Zersetzung und nicht zur Verbindung selbst gehörig vorhanden, oder es ist dasselbe theilweise als sogenanntes basisches aufzufassen und bei der Berechnung zur Deckung des Deficits in den Reihen für Al und $\overset{I}{R}$ zu verwenden. Bei letzterer Annahme resultiren

die der letzten Reihe in Klammern beigegebenen Zahlen, welche sich nur höchst unbedeutend von 1 entfernen.

Silicate.

Nach Th. Erhard und A. Stelzner (1) zeigen Flüssigkeitseinschlüsse in *Topas* den kritischen Punkt zwischen 28,745 und 29,18°, während der der Kohlensäure bei 30,92′ liegt. Sie schliefsen hieraus auf Verunreinigung der Kohlensäure durch ein permanentes Gas.

S. N. Kulibin (2) beschreibt an einem *Euklas*krystall aus den Kamenno-Alexandrow'schen Goldseifen im südlichen Ural die Flächen ∞ P, ∞ P̄ 2, — P, — 4 P̄ 4, + 3 P̄ 3, P̄ ∞, 2 P̄ ∞, ∞ P̄ ∞ und ∞ P̄ 4/3 (?) und vergleicht die Winkel mit den von v. Kokscharow berechneten. Das spec. Gew. wurde von M. O. Dolgopolow zu 3,111 bestimmt.

Nach N. Engström's (3) Untersuchungen ist der *Erdmannit* wegen eines Gehalts an Borsäure in die Nähe des Datoliths zu stellen. Das mit Melinophan auf Stockö, Norwegen, vorkommende dunkellauchgrüne Mineral enthält nach Ihm (4) :

SiO_2	ZrO_2	Fe_2O_3	Ce_2O_3	Di_2O_3 La_2O_3	Y_2O_3	Er_2O_3	FeO
25,15	2,14	3,01	9,00	8,66	1,64	0,50	3,16

CaO	BeO	K_2O	Na_2O	H_2O	ThO_2	B_2O_3	Summe	Spec. Gew.
18,78	3,16	0,42	1,02	5,25	9,93	8,18	100	3,388.

H. Laspeyres (5) kommt durch eine kritische Prüfung der vorhandenen *Epidot*analysen und durch Interpretation Seiner eigenen, bei denen auf Auswahl des Materials und der Bestimmungsmethoden eine ganz besondere Sorgfalt verwendet wurde, zu dem Resultate, dafs die Tschermak-Ludwig'sche Formel den Ergebnissen der Analysen nicht entspricht, dafs sich

(1) Min. petr. Mitth. [2] 2, 450; Jahrb. Min. 1879, 158. — (2) Im Ausz. Zeitschr. Kryst. 3, 435. — (3) Im Ausz. Zeitschr. Kryst. 3, 199. — (4) Ueber die von Engström für Cer u. s. w. angenommenen Atomgewichte vgl. Orthit (Epidotgruppe). — (5) Zeitschr. Kryst. 3, 525.

aber eine wünschenswerthe Uebereinstimmung der Analysen und die Möglichkeit des Bezugs auf eine einfache Formel eröffnet, wenn man annimmt, die schwermetallischen Bestandtheile, Eisen und Mangan, seien ursprünglich als Oxydul vorhanden gewesen und hätten sich erst im Laufe der Zeiten höher oxydirt. Unter dieser Annahme lassen die besten Analysen den Epidot, Manganepidot und Zoïsit als Salze derselben Säure $H_{4,5}SiO_{4,25}$ erscheinen. Zur Stütze dieser Annahme werden eine Reihe von Experimenten über Sauerstoffaufnahme und Sauerstoffabgabe der betreffenden Körper angeführt. Hinsichtlich dieser Experimente und des sonstigen reichen analytischen Inhalts der Arbeit müssen wir auf das Original verweisen und entnehmen demselben nur noch die neuen Analysen.

1. St. Marcel, *Piemontit*; 2. Sulzbachthal; 3. Bourg d'Oisans; 4. Zillerthal; 5. Valtigels, Tirol, *Zoïsit*.

	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	FeO	Mn_2O_3	MnO	CaO	H_2O
1.	33,115	17,573	1,245	—	13,241	2,988	22,560	2,077
2.	36,567	24,141	12,286	0,710	—	0,064	23,329	1,994
3.	36,490	22,448	14,270	0,610	—	0,026	23,524	1,911
4.	38,460	28,592	5,759	0,530	—	Spur	24,606	1,919
5.	35,668	28,023	2,033	0,829	—	Spur	21,181	1,934.

Ferner : Unlöslich in Salzsäure : 1. = 7,218 Proc.; 2. = 1,130 Proc.; 3. = 0,679 Proc.; 4. = 0,418 Proc.; 5. = 10,271 Proc.

Summen : 1. = 100,039 einschliefslich 0,022 Proc. Luftfeuchtigkeit bei 106°; 2. = 100,221; 3. = 99,958; 4. = 100,284; 5. = 99,939.

F. Heddle (1) analysirte grünen Epidot, in Quarz eingeschlossen, von der schottischen Insel Great-Geo :

SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	FeO	MnO	CaO	MgO	K_2O	Na_2O
38,75	27,00	7,90	1,81	0,50	20,38	0,79	0,25	0,21.

Summe = 99,97 einschliefslich 2,38 Proc. H_2O.

W. C. Brögger (2) fand mefsbare *Thulit*krystalle zu Kleppan, Kirchspiel Souland, Telemarken, Norwegen, und bestimmte an ihnen die Formen : $0P$, $\infty\bar{P}\infty$, $\infty\breve{P}\infty$, P, $3\breve{P}3$, $4\breve{P}\infty$, $6\breve{P}\infty$, $\bar{P}\infty$, ∞P, $\infty\breve{P}3$, $\infty\breve{P}4$, [illegible], $\infty\bar{P}2$, $\infty\bar{P}3$, bezogen auf das Achsenverhältnifs [illegible]

Zeits[illegible] Zeitschr. Kryst. 2, 471.

a : b : c = 0,618015 : 1 : 0,84708.

N. Engström (1) publicirt eigene Analysen des *Orthits* und solche, welche von Cleve vor Jahren ausgeführt worden waren und interpretirt sie unter der Annahme, dafs die selteneren Erden als Sesquioxyde aufzufassen sind. Den Berechnungen dieser und der sich anschliefsenden Arbeiten sind folgende Atomgewichte zu Grunde gelegt :

Ce = 138; Di = 147; La = 139; Y = 89,5; Er = 170,5; Zr = 90; Th = 234.

Sämmtliche Analysen beziehen sich auf Orthit im engeren Sinne mit Ausnahme von Nr. 15 (*Cerin*) und Nr. 21 (*Allanit*); die ersten dreizehn sind Engström's Analysen, die vierzehn letzten die von Cleve ausgeführten.

1. Hitterö, Norwegen, schwarz, glänzend. — 2 Ural, schwarz, glänzend. — 3. Chester County, Pensylvanien, schwarz, glänzend. — 4. Stättakra, schwarz, glänzend, in Feldspath. — 5. Ytterby, schwarz, stengelig. — 6. Kragerö, schwarz, blätterig. — 7. Alvö, Norwegen, schwarz, glänzend. — 8. Egedes Minde, Grönland, schwarz, glänzend, in grünem Feldspath. — 9. Näskilen bei Arendal, schwarz, glänzend. — 10. Blakstadbro, Froland, Norwegen, schwarz, glänzend. — 11. Stockholm, grünlichschwarz, stengelig. — 12. Ytterby, grauschwarz, verwittert. — 13. Karlberg, schwarzgrau mit rothen Flecken, verwittert. — 14. Tunaberg, schwarzgrün, glänzend. — 15. a. und b. Bastnäs, schwarz. — 16. Kragerö, blätterig, in Apatit. — 17. Hitterö, schwarz, glänzend. — 18 Näskilen bei Arendal, schwarz, glänzend. — 19. Buö bei Arendal, schwarz, blätterig. — 20. Körsbärshagen bei Stockholm, schwarz, glänzend. — 21. Grönland, schwarz, glänzend. — 22. und 23. Ytterby bei Stockholm: 22. grünschwarz, derb, 23. langstengelig. — 24. Kartagobacke bei Stockholm, undeutlicher schwarzer Krystall. — 25. Eriksberg bei Stockholm, a. schmutziggelb, verwittert: b. schwarz, verwittert.

	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	Ce_2O_3	Di_2O_3	La_2O_3	Y_2O_3	Er_2O_3	FeO
1.	31,63	13,21	8,39	8,67	5,60	5,46	0,87	0,52	7,86
2.	30,81	16,25	6,29	10,13	3,43	6,35	1,24	—	8,14
3.	31,56	16,77	5,74	18,15	2,71		1,65	—	9,08
4.	29,31	12,79	6,63	10,49	5,33	6,37	1,52	—	8,85
5.	32,07	16,52	2,53	5,90	7,57	5,16	2,74	2,00	11,89
6.	32,85	19,28	4,07	9,24	5,58	4,85	—	—	8,08
7.	30,54	13,67	6,76	8,08	3,95	8,10	1,92	—	10,42

(1) Im Ausz. Zeitschr. Kryst. 8, 191.

	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	Ce_2O_3	Di_2O_3	La_2O_3	Y_2O_3	Er_2O_3	FeO
8.	33,29	19,35	3,31	9,26	6,97	1,04	—	—	10,67
9.	32,01	17,54	5,20	6,21	10,78	0,24	1,38	1,53	9,92
10.	32,08	17,65	4,94	9,40	7,09	3,15	1,49	—	7,21
11.	30,05	17,19	3,67	10,57	5,97	6,17	0,78	—	8,67
12.	33,48	18,06	5,10	3,75	3,76	4,01	2,77	0,78	6,42
13.	30,89	22,17	5,47	4,35	2,88	6,67	2,08	—	5,13
14.	34,52	18,79	3,11	1,34	9,77		—	—	7,08
15. a.	30,99	9,10	8,71	11,85	16,08		—	—	12,69
b.	31,12	8,73	9,02	12,90	14,46		—	—	12,29
16.	31,72	17,80	2,52		19,48	–	—	—	9,37
17.	32,08	13,91	8,37	7,47	12,30 [1]		1,11	—	7,85
18.	32,32	14,76	5,95	6,35	14,91 [2]		1,86	—	10,82
19.	33,22	14,08	6,14		20,97		—	—	6,99
20.	31,86	14,88	2,47	7,64	10,84 [3]		1,88	—	13,09
21.	32,97	16,10	4,65	9,66	10,65 [4]		—	—	9,52
22.	33,03	17,63	5,26	2,84	7,68		2,92	—	7,01
23.	31,44	17,12	3,97	5,61	12,78		4,20	—	12,02
24.	30,77	15,24	3,06	12,54	8,31		1,93	—	11,70
25. a.	31,54	13,84	3,65	6,59	11,42		1,28	—	1,21
b.	32,02	15,80	2,17	6,55	10,17		1,36	—	5,45

[1] Meist La_2O_3. — [2] Meist Di_2O_3. — [3] Meist Di_2O_3. — [4] Meist La_2O_3.

	MnO	CaO	MgO	K_2O	Na_2O	H_2O	ThO_2	Summe	Spec. Gew.
1.	1,66	10,48	0,08	0,28	—	3,49	0,87	99,07	3,52
2.	2,25	10,43	0,13	0,53	—	2,79	—	98,77	3,67
3.	1,15	9,35	—	0,37	—	2,25	0,31	99,09	3,48
4.	1,48	7,88	1,63	0,64	—	6,64	0,18	99,24	3,88
5.	2,34	6,75	0,45	0,29	—	3,23	Spur	99,44	3,39
6.	0,51	11,09	0,14	0,27	—	3,72	—	99,68	3,57
7.	2,09	7,09	0,40	0,18	0,28	4,44	2,49	100,41	3,39
8.	—	11,04	0,40	1,27	0,37	1,54	1,17	99,68	3,32
9.	0,47	12,03	—	0,15	—	1,79	1,14	100,39	3,33
10.	—	10,90	0,11	0,79	—	6,44	—	101,25	3,28
11.	0,94	9,57	0,10	0,27	—	5,53	1,06	100,54	3,22
12.	—	10,99	—	0,35	—	9,72	Spur	99,19	2,92
13.	—	4,97	—	0,58	0,66	14,63	—	100,48	3,07
14.	1,56	16,21	0,17	0,12	—	3,15	3,48	99,30	—
15. a.	Spur	9,08	1,36	—	—	0,33	—	99,69	4,15
b.	Spur	9,74	1,12	—	—	0,48	—	99,86	
16.	—	13,17	0,74	0,25	0,04	3,30	n. best.	98,34	3,54
17.	1,21	10,47	0,49	0,54	—	2,74	0,95	99,49	3,503

	MnO	CaO	MgO	K_2O	Na_2O	H_2O	ThO_2	Summe	Spec. Gew.
18.	0,95	10,55	0,28	0,23	0,60	1,64	—	101,17	3,47
19.	0,48	11,15	0,13	—	0,56	5,93	n. best.	99,65	3,465
20.	2,02	9,76	0,09	0,24	—	3,90	1,51	100,18	3,37
21.	0,90	12,40	0,16	0,17	—	1,96	0,33	99,47	3,37
22.	0,64	12,78	0,11	0,40	—	9,37	1,12	100,79	3,041
23.	2,17	7,30	0,32	0,23	—	2,15	1,63	100,94	3,33
24.	0,31	9,38	0,38	0,69	—	4,60	n. best.	98,91	3,333 [1])
25. a.	1,14	3,34	0,94	0,36	0,14	21,11	1,34	99,39 [2])	2,74
b.	0,44	6,99	1,84	0,28	0,38	12,25	1,50	100,13 [3])	2,872

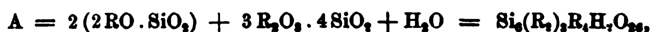
[1]) Nach dem Glühen = 3,406. — [2]) Einschliefslich 1,49 Proc. CO_2. — [3]) Einschliefslich 2,93 Proc. CO_2.

Sauerstoff in	SiO_2	:	R_2O_3	:	RO	:	H_2O
1.	3,25	:	2,27	:	1	:	0,597
2.	3,01	:	2,32	:	1	:	0,456
3.	3,32	:	2,52	:	1	:	0,394
4.	3,03	:	2,23	:	1	:	0,645
5.	3,21	:	2,24	:	1	:	0,557
6.	3,33	:	2,51	:	1	:	0,635
7.	3,20	:	2,32	:	1	:	0,797
8.	2,86	:	2,03	:	1	:	0,227
9.	2,96	:	2,19	:	1	:	0,277
10.	3,50	:	2,64	:	1	:	1,180
11.	3,28	:	2,53	:	1	:	0,998
12.	3,85	:	2,68	:	1	:	1,870
13.	5,82	:	5,13	:	1	:	4,590
14.	2,77	:	1,70	:	1	:	40,423
15.	2,78	:	1,82	:	1	:	0,049
16.	2,78	:	1,80	:	1	:	0,072
17.	2,74	:	1,92	:	1	:	0,474
18.	3,24	:	2,29	:	1	:	0,462
19.	2,97	:	2,07	:	1	:	0,250
20.	3,51	:	2,27	:	1	:	1,040
21.	2,74	:	1,71	:	1	:	0,560
22.	2,96	:	2,00	:	1	:	0,292
23.	3,22	:	2,16	:	1	:	1,490
24.	3,09	:	2,19	:	1	:	0,356
25.	2,92	:	2,03	:	1	:	0,710

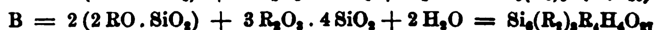
Unterscheidet man diese Orthite in zwei Gruppen, wasserärmere und solche mit höherem Wassergehalte, so lassen sich die gegebenen Zahlen auf einfache Verhältnisse zurückführen ;

Sauerstoff in		SiO_2	:	R_2O_3	:	RO	:	H_2O	
Orthite mit wenig H_2O	:	12	:	9	:	4	:	1	(A)
„ „ viel H_2O	:	12	:	9	:	4	:	2	(B).

Dieſs giebt die Formeln :



$$A = 2(2RO.SiO_2) + 3R_2O_3.4SiO_2 + H_2O = Si_6(R_2)_3R_4H_2O_{26},$$



$$B = 2(2RO.SiO_2) + 3R_2O_3.4SiO_2 + 2H_2O = Si_6(R_2)_3R_4H_4O_{27}$$

oder für letztere: $Si_6(R_2)_3R_4H_2O_{26} + H_2O$, worin $\overset{II}{R} = {}^2/_5 Fe + {}^3/_5 Ca$ und $(\overset{VI}{R_2}) = {}^2/_{15}Fe_2 + {}^8/_{15}Al_2 + {}^5/_{15}Q_2$, wenn $Q_2 = Ce_2, La_2, Di_2, Y_2, Er_2$ in wechselnden Verhältnissen bedeutet. Von den Formeln entspricht A genau der Tschermak-Ludwig'schen Epidotformel und würde die zwischen beiden Mineralien bestehende Isomorphie auch chemischerseits zum Ausdruck bringen. — N. Engström (1) analysirte ferner den *Vasit* und wies nach, daſs es sich um verwitterten Orthit handelt.

1. Schwarzbraune, glänzende Varietät, mit Nr. 2 verwachsen und in dieselbe übergehend. — 2. Rothe Varietät.

	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	Ce_2O_3	Di_2O_3	La_2O_3	Y_2O_3	Er_2O_3	CaO
1.	32,75	11,45	17,21	3,64	3,46	4,64	3,77	2,22	7,95
2.	38,40	15,65	10,97	4,19	4,42	3,50	3,52	1,93	3,60.

Summen: 1. = 100,02 einschlieſslich 11,95 Proc. H_2O und 0,98 Proc. ThO_2. — 2. = 101,09 einschlieſslich 13,97 Proc. H_2O und 0,94 Proc. ThO_2.

Der bisher als dem Orthit verwandt angesehene *Erdmannit* wurde oben (2) besprochen.

M. Tarassow (3) beschreibt am *Vesuvian* der Nikolai-Maximiliangrube, Ural, dreizehn Formen, deren Winkelwerthe Er mit den von V. v. Zepharovich gefundenen vergleicht. Das spec. Gew. der Krystalle beträgt 3,394.

A. Damour (4) analysirte titanhaltigen *Olivin*, der in Körnern in Kalkspathadern des Talkschiefers auf dem Findelengletscher bei Zermatt vorkommt (Nr. 1). Des Vergleichs halber setzen wir eine ältere (5) Analyse des rhombisch krystallisirten von Pfunders, Tirol (Nr. 2) bei.

(1) Im Ausz. Zeitschr. Kryst. 3, 199. — (2) Vgl. diesen JB. S. 1207. — (3) Im Ausz. Zeitschr. Kryst. 3, 428. — (4) Im Ausz. Jahrb. Min. 1879, 594; Zeitschr. Kryst. 4, 96. — (5) Vgl. JB. f. 1855, 930.

	SiO_2	TiO_2	FeO	MnO	MgO	X[1])	Summe
1.	36,14	6,10	6,89	0,19	48,31	2,23	99,86
2.	36,30	5,30	6,00	0,60	49,65	1,75	99,60.

[1]) Wasser und flüchtige Substanzen.

Ueber Darstellung von Olivin aus Serpentin vgl. unter Serpentin.

Nach N. Engström (1) ist in den bisherigen Analysen des *Tritomits* Fluor, Borsäure und Thorerde übersehen worden. Zwei Analysen des derben rothbraunen, mit Leukophan verwachsenen Minerals lieferten Ihm :

1. Brevig. — 2. Bankewig.

	Ta_2O_5	SiO_2	ZrO_2	ThO_2	CeO_2	Ce_2O_3	La_2O_3
1.	1,15	13,54	1,09	9,51	11,69	10,65	16,31
2.	1,11	13,59	1,03	8,58	11,26	8,14	21,56

	Di_2O_3	Y_2O_3	Fe_2O_3	Mn_2O_3	Al_2O_3	B_2O_3	CaO
1.	5,57	2,97	1,67	0,67	1,18	7,31	7,04
2.	4,76	2,58	1,55	0,34	0,88	8,37	6,97

	Na_2O	H_2O	Fl	Summe	O[1])	Rest	Spec. Gew.
1.	1,40	6,40	4,29	102,44	1,81	100,63	4,178
2.	0,71	6,48	3,15	101,06	1,33	99,73	4,045.

[1]) Aequivalent für Fluor.

Unter Anwendung der von Engström für Cer u. s. w. angenommenen Atomgewichte (2) (wodurch die Oxydationsstufen des Cers Ce_2O_3 und CeO_2 werden) führen diese Analysen zur Formel : $3\,(H_2O, {}^2/_5\,RO, {}^3/_{10}\,RO_2 + {}^2/_3\,R_2O_3)\,.\,2\,SiO_2$, worin $RO = CaO$; $RO_2 = {}^1/_3\,ThO_2 + {}^2/_3\,CeO_2$; $R_2O_3 = {}^1/_2\,B_2O_3 + {}^1/_2\,Q_2O_3$ ist, wenn $Q = {}^5/_6\,(Ce_2O_3, Di_2O_3, La_2O_3, Y_2O_3 + {}^1/_6(Fe_2O_3, Mn_2O_3, Al_2O_3)$ gesetzt wird. Der Sauerstoff wird in Nr. 1 zu $^1/_{18}$, in Nr. 2 zu $^1/_{23}$ durch Fluor vertreten.

N. Pellegrini (3) analysirte *Kieselkupfer* vom Cerro blanco, Chile.

1. Hellgrüne Rinde. — 2. Mittlere Partie, grün. — 3. Kern, dunkelblaugrün bis schwärzlich.

(1) Im Ausz. Zeitschr. Kryst. **3**, 200. — (2) Vgl. diesen JB. S. 1209. — (3) Gazz. chim. ital. **9**, 293; Zeitschr. Kryst. **4**, 408.

	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	FeO	CuO	CaO	H_2O	X[1]	Summe
1.	16,621	4,957		—	65,306	3,081	7,296	2,739	100
2.	26,685	1,499[2]	0,415	1,824	39,891	2,307	24,007	0,372	100
3.	25,938	9,227		—	31,913	3,992	26,148	2,782	100.

[1]) Unbestimmt und Verlust. — [2]) Soll vermuthlich 4,499 heifsen; die Summirung ergiebt 97. — F. N.

A. Lösch (1) giebt nähere Nachricht über den *Demantoïd* (2) genannten *Kalkeisengranat*. Hiernach kommt das Mineral in körnigen Aggregaten, deren einzelne Körner durch eine Asbesthaut von einander getrennt sind, sammt Dolomit, Magneteisen und etwas Thon auf wesentlich mit Asbest gefüllten Klüften eines serpentinähnlichen Gesteins, vereinzelt auch im Gestein selbst vor. Krystallisirt (∞O . 2O2) wurde es nur einmal und zwar auf secundärer Lagerstätte beobachtet. Der Fundort ist ein Goldseifenwerk am Bache Bobrowka, etwa 10 km südwestlich vom Dorfe Poldnewaja, 20 km südlich vom Hüttenwerk Polewskoj, Syfsentzker Bezirk, Ural. Sein vorzügliches Farbenspiel macht es zu einem geschätzten Edelstein (fälschlich Chrysolith genannt), dessen Werth nur durch geringe Härte und Kleinheit der Individuen beeinträchtigt wird. Von den von Lösch ausgeführten Analysen bezieht sich Nr. 1 auf eine lichtgrasgrüne, Nr. 2 auf eine smaragdgrüne Varietät. Beigefügt sind unter Nr. 3 bis 5 Analysen, die J. Waller (3) lieferte.

	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	FeO	CaO	MgO	K_2O	Na_2O	Summe
1.	35,56	0,57	30,80	0,64	33,05	0,16	—	—	100,78
2.	35,50	0,70[1]	31,51		32,90	0,21	—	—	100,82
3.	35,85	0,19	29,94	1,25	32,56	0,08	0,25	0,62	100,74
4.	35,58	0,19	29,81	1,25	32,12	0,08	0,25	0,64	99,32
5.	35,65	0,20	30,12	1,25	32,32	0,07	0,26	0,62	100,49.

[1]) Chromhaltig.

Beim Erhitzen erhielt Lösch eine schwarze Schlacke vom spec. Gew. = 3,340 gegen 3,838 der ursprünglichen Substanz.

(1) Jahrb. Min. 1879, 785. — (2) Vgl. JB. f. 1877, 1311. — (3) Im Ausz. Jahrb. Min. 1879, 610; Zeitschr. Kryst. 3, 205.

Von dem Gesammtgehalt des Eisens, im Granat 22,09 Proc., in der Schlacke 22,13, sind in ersterem nur 0,50 Proc., in letzterer 3,32 Proc. als Oxydul vorhanden, weshalb Lösch einen kleinen Glühverlust bei der Analyse (0,18 Proc.) als Sauerstoff deutet. — F. Heddle (1) untersuchte mehrere schottische *Granaten* :

1. Ikositetraëder aus dem Gneifse der Insel Yell. — 2. und 3. Zollgrofse Krystalle (2O2) aus einem Granitgange im Gneifs zu Glen Skiagh in Rosshire; 2. roth; 3. rothbraun. — 4. Hellrothe Krystalle (2O2) aus einem feldspathreichen Granit von Struay Bridge, Rosshire. — 5. Kleine Krystalle aus einem Granitgange von Ben Resipol, Argyllshire.

	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	FeO	MnO	CaO	MgO	H_2O	Summe	Spec. Gew.
1.	37,30	21,10	7,47	24,02	2,14	4,43	5,53	—	99,99	3,997
2.	35,99	16,32	8,64	23,27	15,24	0,40	0,47	0,25	100,48	4,125
3.	36,08	18,96	7,03	21,56	13,61	0,90	1,77	0,32	100,23	
4.	35,69	15,80	21,08	14,94	11,43	1,12	—	0,06	100,12	—
5.	36,85	21,24	7,38	18,38	14,46	0,77	0,85	—	99,93	—.

C. H. Lundström (2) analysirte einen in Dodekaëdern krystallisirten grünlichgelben Granat von der Mofsgrube, Nordmark (3).

SiO_2	Fe_2O_3	MnO	MgO	CaO	X [1])	Summe
34,04	30,29	1,20	2,05	30,10	1,63	99,31.

1) Glühverlust.

Nach R. Scharizer (4) enthält der *Pyrop* von Kremze bei Budweis :

SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	Cr_2O_3	FeO	CaO	MgO	Summe
40,45	19,67	4,05	2,60	6,90	5,78	20,79	100,24.

Spec. Gew. = 3,66.

Das Mineral ist in wie abgeschmolzen aussehenden Körnern, von einer grauen Hülle, die A. Schrauf als *Kelyphit* bezeichnet, umgeben, in Serpentin (5) eingewachsen.

(1) Im Ausz. Zeitschr. Kryst. 3, 336 und 4, 98; zum Theil Jahrb. Min. 1879, 83. — (2) Im Ausz. Jahrb. Min. 1879, 614. — (3) Vgl. diesen JB. S. 1187. — (4) Verh. geol. Reichsanst. 1879, 244; Zeitschr. Kryst. 4, 633. — (5) Vgl. diesen JB. daselbst.

F. D. Adams (1) wies in einer Reihe von *Skapolithen* Chlor und Schwefelsäure nach. Denjenigen von Ripon, Quebec, unterwarf Er einer vollständigen Analyse. Das Mineral kommt in zoll- bis fufsdicken Adern mit Glimmer, Hornblende, Quarz, Kalkspath, Apatit und Turmalin vor, schliefst mitunter kleine Sphenkrystalle ein, fast immer Kalkspath und Orthoklas in mikroskopisch kleinen Theilen, in ausgesuchtem Materiale aber in so geringer Menge, dafs die Analysenresultate nicht alterirt werden können.

1 und 2. Analysen; 3. Mittel.

	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	CaO	K_2O	Na_2O	Cl	SO_3
1.	54,859	22,128	0,486	9,164	1,241	8,358	2,485	0,823
2.	54,858	22,769	0,486	9,020	1,013	8,373	2,276	0,770
3.	54,859	22,448	0,486	9,092	1,127	8,365	2,411 [5])	0,796

	H_2O [1])	H_2O [2])	Summe	O [3])	Rest [4])
1.	0,143	0,722	100,409	0,59	99,819
2.	0,139	0,723	100,427	0,59	99,837
3.	0,141	0,722	100,447	0,59	99,857.

[1]) Verbunden. — [2]) Hygroskopisch. — [3]) Dem Chlor äquivalent. — [4]) Nach Abzug der dem Chlor äquivalenten Menge Sauerstoff. — [5]) Mittel aus drei Bestimmungen; die dritte hatte 2,473 Proc. ergeben

Spuren von MgO. — Spec. Gew. = 2,605 bis 2,654.

Nach A. Michel-Levy (2) enthält ein Skapolith, der die körnige Grundmasse eines aufserdem noch Magneteisen, Hornblende, Titanit und wenig Plagioklas führenden Gesteins bei Bamle bildet :

SiO_2	Al_2O_3	CaO	MgO	Na_2O	Summe	Spec. Gew.
59,66	22,65	7,32	2,60	8,13	100,36	2,63.

Aufserdem vermuthlich etwas Fe.

C. Klein (3) beschreibt einen gut ausgebildeten, 8 zu 11 zu 7 mm grofsen *Eläolith*krystall der Combination $\infty P . 0 P . \infty P 2 . P$ aus dem Zirkonsyenit der Insel Laaven im Langesundfjord, Norwegen.

(1) Sil[illegible], 315; [illegible] 5, 595. — (2) Im Ausz. Zeitschr. f. Kr[illegible] (3) Jah[illegible]

C. Klein (1) beschreibt ferner einen röthlichweifsen, 16 zu 10 mm grofsen *Sodalith*krystall von der Insel Laaven im Langesundfjord, Norwegen. Derselbe ist ein Zwilling (Achse eine Normale auf O) der Combination ∞O . 4O4 . O.

G. Tschermak's (2) Arbeiten über die *Glimmergruppe* wurden theilweise schon 1878 publicirt, können aber jetzt im Zusammenhang mit einer weiteren, gemeinschaftlich mit L. Sipöcz herausgegebenen Studie über die *Clintonit*gruppe behandelt werden. Die Zusammenstellung der Resultate, soweit sie Tschermak am Schlufs der beiden Arbeiten als „Systematik" giebt, ist in tabellarischer Uebersicht unserem Referate beigegeben, ebenso die von Tschermak zum Zwecke der Arbeit veranlafsten Analysen, obgleich mehrere derselben schon in früheren Jahren publicirt und von uns reproducirt wurden. Ein erster Theil der Arbeiten ist den optisch-krystallographischen Untersuchungen gewidmet, ein zweiter der Discussion der Analysen. Aus letzterem haben wir noch hervorzuheben : Tschermak nimmt in den *Glimmern* drei Verbindungsgruppen an, für welche Er die Buchstaben K, M und S einführt, und zwar ist 1) K eine Gruppe, deren extremste Glieder $Si_6Al_6H_6O_{24}$ und $Si_6Al_6K_6O_{24}$ sind, zwischen denen fünf Mittelglieder mit H_5K, H_4K_2, H_3K_3, H_2K_4, HK_5 liegen und ferner Vertretungen des K durch Li oder Na, des Al durch Fe anzunehmen sind; 2) M = $Si_6Mg_{12}O_{24}$ (Olivin), gelegentlich mit Vertretung des Mg durch Fe; 3) S = $Si_{10}H_8O_{24}$ oder $Si_{10}O_8Fl_{24}$, welche letztere Verbindung man sich aus der ersteren dadurch entstanden denken kann, dafs das gesammte Hydroxyl sowie ein Theil des Sauerstoffs durch Fluor vertreten ist ($Si_{10}H_8O_{24}$ = $Si_{10}(HO)_8O_8O_8$ = $Si_{10}Fl_8O_8Fl_{16}$ = $Si_{10}O_8Fl_{24}$). In der tabellarischen Uebersicht unterscheiden wir diese beiden Verbindungen durch S (mit H) und S (mit Fl). — Die *Clintonite* lassen sich als Mischungen der beiden Verbindungen $Si_6Mg_8Ca_2H_4O_{24}$ (von uns in der tabellarischen Uebersicht mit X bezeichnet) und

(1) Jahrb. Min. 1879, 534. — (2) Zeitschr. Kryst. 2, 14; 3, 122 u. 496; Jahrb. Min. 1878, 71 u. 950; 1880, 1, Referate 25.

$Al_6MgCaH_2O_{12}$ (unten mit Y eingeführt) auffassen. — Die der Tabelle angefügten Analysen beziehen sich auf folgende Mineralien :

1. und 2. *Muscovit;* 1. Bengalen; S. Blau; 2. Ostindien; L. Sipöcz. — 3. und 4. *Anomit*; 3. Baikalsee; C. John; 4. Greenwood fournace, Monroe; P. v. Hamm. — 5. bis 7. Meroxen; 5. Tschebarkul, Sibirien; A. Zellner; 6. Moravitza; J. Rumpf; 7. Vesuv; F. Berwerth. — 8. und 9. *Lepidolith;* 8. Paris; F. Berwerth; 9. Rozena; F. Berwerth. — 10. *Zinnwaldit*, Zinnwald; F. Berwerth. — 11. bis 14. *Phlogopit;* 11. Pargas; E. Ludwig; 12. Pennville, Pennsylvanien; E. Neminar; 13. Ratnapura, Ceylon; A. Poppovits; 14. Edwards, New-York; F. Berwerth. — 15. und 16. *Phengit;* 15. Rothenkopf, Zillerthal; L. Sipöcz. 16. Soboth, Steiermark; W. F. Löbisch. — 17. *Brandisit,* Tirol; L. Sipöcz. — 18. *Seybertit,* Amity; L. Sipöcz. — 19. *Chloritoïd,* Pregratten; L. Sipöcz. — 20. *Sismondin,* St. Marcel; W. Suida.

Nr.	Tschermak's Bezeichnungen.	Synonyme und Varietäten.	Krystallsystem; typische Formen.
I.	Biotitreihe.	Magnesiaglimmer zum Theil.	Monoklin 0P, +P, ∞P∞, −½P.
1.	*Anomit.*	Rhombenglimmer (Kenngott).	
2.	*Meroxen.*	Einachsiger Glimmer; Annit (Dana); Rubellan (Breith.), Voigtit (Schmidt); Eukamptit (Kenngott); Aspidolith (Kobell); Hallit (Leeds); Rastotyl (Shepard); ? Chromglimmer (Schafhäutl).	
3.	*Lepidomelan.*	? Pterolith (Breithaupt).	
II.	Phlogopitreihe.		Monoklin; 0P, +P, ∞P∞, −⅓P.
4.	*Phlogopit.*	Magnesiaglimmer zum Theil; Vermiculit (Webb); Jefferisit (Brush).	
5.	*Zinnwaldit*	Lithionit (Kobell); Rabenglimmer (Breithaupt); Kryophyllit (Cooke).	
III.	Musco[illegible]		Monoklin;
6.	*Lepid*[illegible]	[illegible] ? Cookeït	0P, −2P, ∞P∞.
7.	*Muscov*[illegible]	[illegible] Glim- [illegible] ...ait;	

Nr.	Tschermak's Bezeichnungen.	Synonyme und Varietäten.	Krystallsystem; typische Formen.
7.	*Muscovit.*	Chromglimmer zum Theil; Didymit; Amphilogit; Adamsit; Margarodit (Gemenge); Euphyllit (Silliman, ein Gemenge); Sericit (ein Gemenge); Oellacherit (enthält Baryum); Damourit; Onkosin zum Theil; Liebenerit; ? Pinit.	Monoklin; $0P$, $-2P$, $\infty P \infty$.
8.	*Paragonit.*	Pregrattit (Liebener); Natronglimmer; Cossaït (Gastaldi).	
IV.	**Margaritreihe.**		
9.	*Margarit.*	Perlglimmer (Mohs); Corundellit; Clingmanit (Sillim.); Emerylith (Smith); Diphanit (Nordensk.).	Monoklin; $0P$, $\infty P \infty$, $-\frac{1}{2}P$, $+\frac{1}{4}P$.
V.	**Clintonitreihe.**		Monoklin, mit Margarit isomorph;
10.	*Xanthophyllit.*	Waluewit (Kokscharow).	$0P$, $-\frac{1}{2}P\infty$, $\frac{3}{4}P3$.
11.	*Brandisit.*		$0P$, $\frac{3}{7}P$, $\infty P\infty$, $\frac{2}{3}P$, $9P\infty$.
12.	*Seybertit.*	Clintonit (Mather); Chrysophan (Breith.); Holmit (Thomson).	$0P$, $\frac{3}{7}P$, $\frac{1}{4}P$, $\frac{4}{3}P\infty$.
VI.	**Chloritoïdreihe.**		
13.	*Chloritspath.*	Chloritoïd (Rose); Barytophyllit (Glocker); Masonit (Jackson); Phyllit (Thomson); Ottrelit (Descl.); Sismondin (Delesse); Strüverit (Brezina).	Monoklin; $0P$, $\frac{3}{7}P$, P, $\frac{4}{3}P\infty$.
VII.	**Sapphirinreihe.**		
14.	*Sapphirin.*		Monoklin, vermuthlich der vorigen Gruppe ähnliche Formen.

Nr.	Optische Eigenschaften.	Spec. Gew.	Chemische Zusammensetzung.
I.	Negativ, a fast senkrecht auf $0P$.	2,8 bis 3,2	K und M.
1.	Eb. senkrecht zu $\infty P \infty$; $\rho > v$.		K (mit K_4H_2) : M = 1 : 1 oder 2 : 1.
2.	Eb. parallel $\infty P \infty$; $\rho < v$.		K (mit K_2H_2) : M = 1 : 1 oder 2 : 1.
3.	Eb. parallel $\infty P \infty$.		K (mit K_2H_4 und etwas Fe statt Al) und M.

Nr.	Optische Eigenschaften.	Spec. Gew.	Chemische Zusammensetzung.
II.	Negativ, a bis $2\frac{1}{2}^0$ gegen 0P geneigt; Eb. parallel $\infty \bar{P} \infty$.	2,75 bis 2,97	K, S und M.
4.	Scheinb. Achsenwinkel bis 20^0; $\varrho < v$.		K (mit K_6 und anderen Verh.) : S (mit H oder Fl) : M = 3 : 1 : 4 annähernd.
5.	Scheinbarer Achsenwinkel bis 65^0: $\varrho > v$.		K (mit K_6, zum Theil durch Li vertreten) : M (mit Fe_6) : S (mit Fl, zum Theil auch H) = 10 : 2 : 3.
III.	Negativ; a fast senkrecht auf 0P; Eb. senkrecht auf $\infty \bar{P} \infty$; $\varrho > v$.	2,83 bis 2,89	K und S.
6.			K (mit K_6, wovon wenigstens Li_2) : S (mit Fl und etwas H).
7.			K (mit K_2H_4) : S (mit H) = 3 : 1 im Phengit, in den anderen Varietäten fast nur K.
8.			K (mit Na_2H_4).
IV.			
9.	Negativ; Eb. senkrecht zu $\infty \bar{P} \infty$; a bis 6^0 gegen 0P geneigt; $\varrho < v$.	2,95 bis 3,1	K (mit H_6, wovon etwas Na) + $Al_6Ca_2O_{12}$.
V.	Negativ; a fast senkrecht auf 0P.	3,0 bis 3,1	X und Y.
10.	Eb. parallel $\infty \bar{P} \infty$; $\varrho = v$ oder $\varrho < v$.		X : Y = 5 : 8.
11.	Eb. parallel $\infty \bar{P} \infty$.		X : Y = 3 : 4.
12.	Eb. senkrecht zu $\infty \bar{P} \infty$.		X : Y = 4 : 5; Gehalt an Fluor.
VI.			
13.	Eb. parallel $\infty \bar{P} \infty$; a um 12^0 gegen 0P geneigt; stark dichroitisch.	3,4 bis 3,55	$Si_2Fe_2H_2O_7 + Al_4H_2O_7$ mit Mg, besonders im Sismondin.
VII.			
14.	Negativ; Eb. fast parallel 0P.	3,42 bis 3,47	$Si_2Mg_2O_6 + Al_6Mg_2O_{11}$.

In der Spalte „Optische Eigenschaften" wurden folgende Abkürzungen benutzt: Eb. für Ebene der optischen Achsen; a für erste optische Mittel-

linie. Die in der Spalte „Chemische Eigenschaften" angewandten Bezeichnungen sind aus dem Obigen deutbar.

	Fl	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	FeO	MnO	MgO	CaO	Na_2O
1.	0,15	45,57	36,72	0,95	1,28	—	0,38	0,21	0,62
2.	0,12	45,71	36,57	1,19	1,07	—	0,71	0,46	0,79
3.	1,57	40,00	17,28	0,72	4,88	—	23,91	—	1,47
4.	Spur	40,81	16,47	2,16	5,92	—	21,08	—	1,55
5.	Spur	38,49	14,43	5,44	14,75	Spur	16,34	—	0,53
6.	—	40,16	15,79	2,58	4,12	Spur	26,15	Spur	0,37
7.	0,89	39,30	16,95	0,48	7,86	0,59	21,89	0,82	0,49
8.	5,15	50,39	28,19	—	—	Spur	—	—	—
9.	7,88	50,98	27,80	—	0,05	Spur	—	—	—
10.	7,94	45,87	22,50	0,66	11,61	1,75	—	—	0,42
11.	4,21	43,43	13,76	0,16	1,35	—	27,20	—	1,30
12.	1,94	44,29	12,12	1,40	1,44	—	27,86	—	2,16
13.	2,19	42,26	15,64	0,23	1,52	—	27,23	—	—
14.	0,82	40,64	14,11	2,28	0,69	—	27,97	—	1,16
15.	—	45,87	30,86	5,70	1,69	—	1,56	0,23	0,54
16.	—	48,76	29,91	4,24	0,41	—	2,63	0,83	2,31
17.	—	18,75	39,10	3,24	1,62	—	20,46	12,14	—
18.	1,26	19,19	39,73	0,61	1,88	—	21,09	13,11	—
19.	—	24,90	40,99	0,55	24,28	—	3,83	—	—
20.	—	26,03	42,33	4,09	14,32	—	7,30	0,35	Spur.

	K_2O	Li_2O	H_2O	Summe	O [1])	Rest	Spec. Gew.
1.	8,81	0,19	5,05	99,93	—	—	2,831
2.	9,22	—	4,83	100,67	—	—	2,830
3.	8,57	—	1,37	99,77	—	—	2,87
4.	9,01	—	2,19	99,19	—	—	2,846
5.	8,12	—	0,89	99,00	—	—	3,004
6.	7,64	—	3,58	100,34	—	—	—
7.	7,79	—	4,02	101,08	—	—	2,86
8.	12,34	5,08	2,32	103,51	2,17	101,34	2,855
9.	10,78	5,88	0,96	104,38 [2])	3,32	101,06	2,839
10.	10,46	3,28	0,91	105,48 [3])	3,34	102,14	—
11.	8,06	Spur	0,92	100,39	—	—	2,867
12.	7,06	Spur	2,09	100,36	—	—	2,779
13.	8,68	Spur	2,91	100,66	—	—	2,742
14.	8,16	Spur	3,21	101,58 [4])	—	—	—
15.	9,07	—	4,60	100,12	—	—	2,892

[1]) Dem Fluor äquivalent. — [2]) Einschliefslich 0,5 Proc. P_2O_5. — [3]) Einschliefslich 0,08 Proc. P_2O_5. — [4]) Einschliefslich 2,54 Proc. BaO.

	K_2O	Li_2O	H_2O	Summe	O	Rest	Spec. Gew.
16.	6,83	—	4,60	100,02	—	—	—
17.	—	—	5,35	100,66	—	—	3,090
18.	—	—	4,85	101,72	—	—	3,102
19.	—	—	7,82	101,87	—	—	3,538
20.	Spur	—	6,56	100,98	—	—	3,42.

G. Tschermak (1) weist den Vorwurf C. Rammelsberg's (2), dafs Seine (Tschermak's) Formel der *Lithionglimmer* falsch sein müsse, da sie auf Lithionbestimmungen beruhe, die vermittelst ungenügender Methoden gewonnen wurden, dadurch zurück, dafs Er zeigt, wie Seine Formel auch anderen, namentlich Rammelsberg's eigenen Analysen besser genüge, als die von Rammelsberg aufgestellte.

H. Baumhauer (3) untersuchte die Aetzfiguren des *Zinnwaldits*. Trotz einer Reihe von Erscheinungen, welche, namentlich in der Form, nicht in der gegenseitigen Lage der Figuren begründet, auf ein triklines System hinweisen, hält Er doch an der Annahme eines monoklinen Krystallsystems fest.

F. Heddle (4) analysirte einen *Margarodit* von Mouwick, Lambhoya, Schottland, der durch Abschlämmen eines Kaolins (5) erhalten wurde :

SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	MnO	CaO	MgO	K_2O	Na_2O	H_2O
50,77	31,71	1,31	0,23	0,95	0,77	5,11	0,58	7,97.

Summe = 99,35.

F. Sandberger (6) fand *Barytglimmer* als Felsgemengtheil in einem aus den Graubündener Alpen stammenden Geschiebe bei Engen, *Chromglimmer* in Gesteinen des Spessarts.

F. Heddle (7) analysirt *Kämmererit* in bis zu 12 mm grofsen Krystallen der Combination R . 0 R, welche mit in Serpentin eingelagertem Chromeisen an der Norwickbay, Schottland, vorkommen :

(1) Min. Petr. Mitth. [2] **2**, 94; Zeitschr. Kryst. **3**, 650; Jahrb. Min. 1879, 901. — (2) Vgl. JB. f. 1878, 1245. — (3) Zeitschr. Kryst. **3**, 113; Jahrb. Min. 1879, 600. — (4) Im Ausz. Zeitschr. Kryst. **3**, 335. — (5) Vgl. diesen JB. unter Thonen. — (6) Jahrb. Min. 1879, 367. — (7) Im Ausz. Zeitschr. Kryst. **3**, 330.

SiO_2	Al_2O_3	Cr_2O_3	CaO	FeO	MgO	H_2O	Summe
32,31	7,50	7,89	3,83	2,08	32,15	14,25	100,01.

Spec. Gew. = 3,099.

G. J. Brush und E. S. Dana (1) beschreiben einen *chlorit*artigen Körper als häufigen Begleiter der Phosphate (2) von Fairfield County. Obgleich die Substanz durch Apatit, Feldspath, Glimmer und Chabasit stark verunreinigt ist, so läfst doch die von H. L. Wells ausgeführte Analyse, namentlich in der corrigirten Form (Nr. 4), die Zugehörigkeit des Minerals zu den Chloriten erkennen.

1. und 2. Analysen; 3. Mittel; 4. nach Abzug der Phosphorsäure und eines entsprechenden Theiles Kalk als Apatit.

	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	FeO	MnO	MgO	Na_2O	K_2O
1.	20,71	14,71	2,67	19,48	2,21	5,22	0,51	0,09
2.	20,73	14,64	2,67	19,65	2,23	5,16	—	—
3.	20,72	14,67	2,67	19,56	2,22	5,19	0,51	0,09
4.	27,43	19,42	3,54	25,89	2,94	6,87	0,68	0,12

	CaO	P_2O_5	X[1])	H_2O	Summe
1.	12,40	8,81	3,84	8,83	—
2.	12,27	8,87	3,94	8,84	—
3.	12,34	8,84	3,89	8,84	99,54
4.	0,95	—	—	11,70	99,54.

[1]) Rückstand.

Spur von Li_2O. — Spec. Gew. = 2,85 bis 2,89.

Hardmann (3) belegt ein mit dem Delessit verwandtes sammetschwarzes Mineral, das in Höhlungen des Basalts am Carmoney-Hügel bei Belfast, Irland, vorkommt, mit dem Namen *Hullit*.

SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	FeO	MgO	CaO	H_2O	Summe
39,43	10,85	20,72	3,69	7,47	4,48	13,61	99,75.

Spuren von CO_2 und MnO.

R. Scharizer (4) fand in einem *Serpentin*, von Kremze bei Budweis, der noch deutlich erkennbare Olivinreste ein-

(1) Sill. Am. J. [3] 18, 48; Zeitschr. Kryst. 4, 72. — (2) Vgl. diesen JB. S. 1200 und JB. f. 1878, 1230. — (3) Im Ausz. Min. Petr. Mitth. [2] 2, 192 u. 445. — (4) Verh. geol. Reichsanst. 1879, 245; Zeitschr. Kryst. 4, 633.

schliefst und das Muttergestein des oben (1) erwähnten Pyrop ist :

SiO_2	Al_2O_3	Cr_2O_3	FeO	CaO	MgO	H_2O	Summe
40,46	0,50	1,53	8,85	2,49	35,67	10,52	100,02.

Spec. Gew. = 2,906.

A. Cossa (2) analysirte italienische Serpentine :

1. und 2. Verrayes im Aostathale, von einer Moraine; in grüner Masse liegen Magneteisenputzen, die ihrerseits Olivin und Enstatit umschliefsen. — 3. Corio; die Magneteisenbeimengungen besitzen ein maschiges Gefüge. — 4. Favaro; das Magneteisen bildet parallele Zonen.

	SiO_2	Cr_2O_3	Fe_2O_3	FeO	NiO	MgO	CaO	H_2O	Summe
1.	40,90	0,02	—	4,70	0,08	41,31	0,02	13,40	100,43
2.	40,86	0,03	—	4,59	0,09	41,37	0,03	13,08	100,05
3.	40,88	Spur	2,05	10,21	0,51	34,94	—	11,74	100,33
4.	50,43	Spur	2,08	12,67	0,06	23,81	—	10,65	99,70.

Spuren von Al_2O_3 in 3. und 4., von MnO in 1. und 2., von P_2O_5 in 1. und 2.

Spec. Gew. : 1. und 2. = 2,564 bei 12,5°; 3. = 2,65 bei 17°; 4. = 2,68 bei 11°.

Beim Schmelzen erhielt Cossa aus dem Serpentin von Favaro ein Gewebe von Olivinkrystallen, aus dem von Verrayes eine Masse, die äufserlich aus Olivin, im Innern aus Enstatit bestand. Letzteren (mit 59,65 Proc. SiO_2 und 41,50 Prov. MgO) stellte Cossa in Form von dendritischen Gruppen prismatischer Krystalle auch durch einfaches Zusammenschmelzen von Magnesia und Kieselsäure dar. — R. Hare (3) beschreibt *Metaxit, Pikrolith, Chrysotil* und ein durch verworren faserige Structur ausgezeichnetes Mineral, das Er *Leukotil* nennt, aus dem Serpentin (4) von Reichenstein, Schlesien.

Metaxit. — 2. Pikrolith. — 3. Chrysotil. — 4. Leukotil.

	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	CaO	MgO	Na_2O	H_2O	Summe
1.	43,87	23,44	5,37	1,24	15,18	—	10,86	99,96
2.	44,48	16,97	3,01	0,61	23,16	—	12,01	100,24
3.	43,05	0,86	2,26[1])	1,54	41,29	—	11,00	100
4.	28,98	6,99	8,16	7,37	29,78	1,32	17,29	99,89.

[1]) FeO. — In Nr. 4 Spuren von K_2O.

(1) Vgl. diesen JB. S. 1215. — ([illegible] chim. [2] [illegible], 130; Jahrb. Min. 1879, 662; Zeitschr. Kryst. 3, 4[illegible] 137 (Corresp.). — (3) Ber. 1879, 1895. — (4) Vgl. diesen JB., [illegible] syenit".

F. Heddle (1) analysirte mehrere Serpentine und Serpentinasbeste aus Schottland:

1. *Amianth*, olivengrün, einen Gang bildend, Insel Balta. — 2. *Antigorit*, blaſsgrün, blätterig, von demselben Fundort. — 3. und 4. *Serpentin*, aus Nr. 1 und 2 entstanden; 3. noch deutlich faserig, 4. derb. — 5. *Serpentin*, gelb, Insel Haaf-Grunay, Muttergestein (2) des Pyroaurits (Igelströmits). — 6. *Chrysotil* (3) von Hesta, Ostseite von Fetlar.

	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	FeO	MnO	CaO	MgO	K_2O	Na_2O
1.	56,15	1,54	0,39	3,11	0,77	11,72	22,46	0,19	0,69
2.	55,73	0,04	—	5,20	0,01	13,24	22,70	0,14	1,18
3.	50,19	2,10	—	4,39	0,01	5,07	29,28	—	0,74
4.	50,08	1,88	—	6,09	0,23	0,86	31,57	—	0,34
5.	44,00	—	0,11	6,29	—	—	36,71	—	Spur
6.	39,73	0,10	—	2,92	—	—	41,61	—	—.

Summen: 1. = 99,52 einschlieſslich 2,50 H_2O und etwas Fl; 2. = 100,62 einschlieſslich 2,44 Proc. H_2O; 3. = 100,28 einschlieſslich 8,50 Proc. H_2O; 4. = 100,35 einschlieſslich 9,30 Proc. H_2O; 5. = 100,31 einschlieſslich 13,20 Proc. H_2O; 6. = 100,02 einschlieſslich 15,66 Proc. H_2O.

Spec. Gew. 1. = 2,949; 2. = 2,957.

In Nr. 5 Spur von Cr_2O_3.

Derselbe (4) fand den apfelgrünen *Talk* von der Norwickbay, Schottland, mit welchem die oben erwähnten Carbonate (5) vorkommen, zusammengesetzt aus:

SiO_2	Al_2O_3	FeO	NiO	MgO	H_2O	Summe	Spec. Gew.
62,50	0,45	0,53	Spur	31,84	4,79	100,11	2,76.

Ueber künstlichen *Enstatit* siehe oben (6).

Th. Hjortdahl (7) rechnet ein in kugelförmigen Massen bei Romsaas, Norwegen, vorkommendes und bisher als Anthophyllit bestimmtes Mineral zum *Hypersthen*, ohne aber über die ihn hierzu bestimmenden Gründe Notiz zu geben. Zwei Analysen lieferten:

SiO_2	Al_2O_3	FeO	MnO	MgO	CaO	Summe
51,76	2,99	19,73	—	23,24	2,35	100,07
53,14	1,02	17,84	0,38	24,85	2,69	99,92.

(1) Im Ausz. Zeitschr. Kryst. **3**, 333. — (2) Vgl. diesen JB. S. 1190. — (3) Im Ausz. Kryst. **3**, 336. — (4) Im Ausz. Zeitschr. Kryst. **3**, 331. — (5) Vgl. diesen JB. S. 1191. — (6) Vgl. diesen JB. S. 1224. — (7) Im Ausz. Jahrb. Min. 1879, 608.

F. Fouqué (1) behandelte das Pulver des Bimssteins von Santorin eine Zeit lang mit Flufssäure und erhielt dadurch etwa 1 Proc. unlöslichen Rückstand, in welchem sich neben grünem Augit, Magneteisen und Feldspath Krystalle fanden, deren Messung sie als Hypersthen bestimmen liefs. Die Analyse ergab :

SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	FeO	CaO	MgO	Na_2O	Summe
49,8	2,3	0,8	25,0	10,8	11,2	0,5	100,4.

Spec. Gew. = 3,485.

N. S. Maskelyne (2) mafs an dem von L. Gruner (3) beschriebenen künstlichen *Diopsid* die Flächen $\infty P \,.\, \infty P \infty \,.\, 2P \,.\, P$ ($\infty P = 87^{0}18'45''$). Auch publicirt Er zwei weitere Analysen :

SiO_2	Al_2O_3	FeO	CaO	MgO	Summe
63,00	2,47	1,63	19,50	14,45	101,05
58,75	2,47	1,63	21,00	16,49	100,34.

Ch. Vélain (4) wies in den Gläsern, welche sich aus den Aschen der Gräser bei Gelegenheit von Bränden der Schober oder Scheuern bilden, eine Reihe ausgeschiedener Körper nach, so Augit, Diopsid (?), Anorthit, Tridymit, Opal, Apatit. Die Gläser selbst zeichnen sich durch niedriges spec. Gew. (im Mittel 2,47) und durch hohen Wassergehalt aus, der in den folgenden Analysen deshalb nicht hervortritt, weil die Gläser behufs Zerstörung organischer Beimengungen vor der Analyse umgeschmolzen werden mufsten.

1. Glas beim Brande eines Kornschobers; 2. bei dem eines Haferschobers entstanden.

	SiO_2	P_2O_5	Al_2O_3	Fe_2O_3	CaO	MgO	K_2O	Na_2O
1.	62,9	3,1	5,7	1,9	15,8	3,9	4,8	2,2
2.	54,8	1,5	3,7	2,8	17,8	9,5	4,8	4,6.

Summen : 1. = 99,8; 2 = 99,0.

Nach G. W. Hawes (5) kommt *Augit* und *Hornblende* in un-

(1) Im Ausz. Zeitschr. Kryst. 3, 689. — (2) Phil. Mag. [5] 7, 133; Jahrb. Min. 1879, 623. — (3) Vgl. JB. f. 1878, 1250. — (4) Im Ausz. Jahrb. Min. 1879, 623. — (5) Sill. Am. J. [3] 16, 397; Zeitschr. Kryst. 3, 597.

mittelbarster Berührung mit einander ziemlich häufig in nordamerikanischen Eruptivgesteinen vor. Zur Analyse dienten Exemplare von Edenville, New-York.

1. Hornblende. — 2. Augit.

	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	FeO	MnO	MgO	CaO	Na_2O	K_2O	H_2O
1.	42,97	11,90	3,08	13,84	0,48	11,49	11,63	2,73	0,88	0,38
2.	51,05	2,02	1,30	12,18	0,12	10,02	22,07	—	—	0,34.

Summen : 1. = 99,38; 2. = 99,10.

F. Heddle (1) zerlegte einen *Diallag*, der auf der schottischen Insel Balta mit Labrador (2) ein Ganggestein bildet :

SiO_2	Al_2O_3	FeO	CaO	MgO	K_2O	Na_2O	H_2O	Summe
50,23	5,85	5,22	11,23	21,59	1,20	0,58	4,17	100,07.

Spec. Gew. = 2,965.

A. Hilger (3) analysirte den *Diallag* (Nr. 1) und den *Bronzit* (Nr. 2), welche grofsblätterige Aggregate in dem zum Theil serpentinisirten Olivinfels des Dun Mountain, Neuseeland, bilden :

	SiO_2	Al_2O_3	FeO	MgO	CaO	Na_2O	K_2O	H_2O
1.	52,23	4,71	3,48	16,85	20,15	—	—	2,53
2.	41,82	6,28	8,57	26,80	3,52	0,66	0,82	11,03.

Summen 1. = 99,95; 2. = 99,50 (mit Spuren von Cr_2O_3 und P_2O_5). — Spec. Gew. 1. = 2,58; 2. = 3,19.

A. A. Julien's (4) *Aglaït* (5) ist nach der unterdessen publicirten genaueren Beschreibung *Cymatolith* von Goshen, Massachusetts, mit welchem Namen Shepard ein Zersetzungsproduct des Spodumens belegt hat.

P. v. Jeremejew (6) beschreibt künstliche *Rhodonit*krystalle, 0,25 bei 0,75 cm grofs, welche in ihren Winkeln mit den natürlichen gut übereinstimmen.

A. v. Lasaulx (7) fand *Szaboït* (8) in augitandesitischen Gesteinen bei Blancavilla am Aetna (hier mit dem oben (9) er-

(1) Im Ausz. Zeitschr. Kryst. 3, 332. — (2) Vgl. JB. f. 1878, 1263, Analyse Nr. 48. — (3) Jahrb. Min. 1879, 129. — (4) Sill. Am. J. [3] 17, 398; Zeitschr. Kryst. 4, 86. — (5) Vgl. JB. f. 1878, 1269. — (6) Im Ausz. Zeitschr. Kryst. 3, 438. — (7) Zeitschr. Kryst. 3, 288 u. 293; Jahrb. Min. 1880, 48. — (8) Vgl. JB. f. 1878, 1271. — (9) Vgl. diesen JB. S. 1187.

wähnten Eisenglanz) und bei Riveau grand im Mont Dore. Der chemischen Zusammensetzung wegen stellt Lasaulx das Mineral zur Augitgruppe, mit deren triklinen Gliedern (Rhodonit, Babingtonit) auch die allerdings nur annähernd meſsbaren Winkel nahe übereinstimmen.

F. Heddle (1) untersuchte mehrere schottische *Hornblenden:*

1. Insel Balta, bildet mit Labrador (2) einen Gang. — 2. Trista auf Fetlar, bildet mit Anorthit (3) einen Diorit. — 3. und 4. Fetlar, kleinkrystallinische Schiefer bildend.

	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	FeO	MnO	CaO	MgO	K_2O	Na_2O	H_2O
1.	45,87	8,78	—	14,15 [1])	0,13	9,82	14,40	0,82	1,43	2,30
2.	41,63	11,68	1,85	8,95	0,31	9,25	18,51	0,63	1,22	5,40
3.	56,92	0,22	—	4,65	0,08	12,32	22,08	Spur	Spur	3,40
4.	56,10	1,07	0,40	5,02	Spur	12,11	22,88	—	0,31	2,80.

[1]) Wohl z. Th. Fe_2O_3.

Summen : 1. = 97,70; 2. = 99,38; 3. = 99,67; 4. = 100,69.
Spec. Gew. : 1. = 3,112; 2. = 3,09.

Eine anderweitige Hornblendeanalyse wurde bereits oben (4) erwähnt.

H. Fischer (5) veranlaſste eine wiederholte chemische Analyse des von F. v. Hochstetter (6) als *Kawakawa* beschriebenen *Nephrits* durch F. Berwerth (Nr. 1), wodurch sich die früher publicirte Analyse als vollkommen falsch herausstellte. Beigefügt ist die Analyse (Nr. 2) eines Nephrits, für welchen als Fundort Topajasfluſs, Südamerika, angegeben wird; Analytiker G. vom Rath.

	SiO_2	Al_2O_3	FeO	CaO	MgO	K_2O	H_2O	Summe
1.	57,38	0,22	3,50	13,68	22,32	0,69	2,78	100,57
2.	57,32	1,36	3,76	13,39	21,85	—	3,23	100,71.

Spec. Gew. : 1. = 3,031; 2. = 2,949.

C. Dölter (7) discutirt die Analysen des *Arfvedsonits, Glaukophans, Gastaldits, Krokydoliths* im Sinne Seiner Mischungs-

(1) Im Ausz. Zeitschr. Kryst. 3, 332. — (2) Vgl. JB. f. 1878, 1268, Analyse Nr. 47. — (3) Ebenda, Analyse Nr. 54. — (4) Vgl. diesen JB. S. 1227. [illegible] itschr. Kryst. 3, 592. — (6) Vgl. JB. f. 1864 851. — (7) Zeit[illegible] 34.

hypothese und sucht den Nachweis zu führen, dafs das Aegirinsilicat (1) $Na_2Fe_2Si_4O_{12}$ oder das entsprechende Aluminiumsilicat in allen diesen Körpern enthalten sei, je zu etwa 80 Proc. im Arfvedsonit und dem ihm eng verwandten Krokydolith als Eisensilicat, im Glaukophan 62 Proc., im Gastaldit 34 Proc. des Aluminiumsilicats; daneben $Ca\overset{II}{R}_3Si_4O_{12}$, $\overset{II}{R}Al_2Si_4O_{12}$ und $\overset{II}{R}_4Si_4O_{12}$. Von Originalanalysen sind folgende beigefügt :

1. und 2. *Arfvedsonit* von Kangerdluarsuk, Grönland; 1. stengelig, unvollkommen krystallisirt. Wegen inniger Verknüpfung mit Feldspath wird das Kalium der Analyse als Orthoklas in Abzug gebracht. — 2. Stengelige Massen mit mikroskopischen Einschlüssen von einem augitähnlichen Mineral und Biotit; Mittel aus zwei Analysen. — 3. *Krokydolith* vom Cap. Die Analyse bestätigt die Auffassung desselben als Varietät des Arfvedsonits und weist im Gegensatz zu derjenigen Stromeyer's Eisenoxyd nach.

	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	FeO	MnO	MgO	CaO	Na_2O	K_2O
1.	52,22	0,64	28,15	5,35	0,54	1,45	2,19	10,11	0,34
2.	49,91	1,24	22,83	18,95	0,42	0,21	1,72	9,49	0,32
3.	52,11	1,01	20,62	16,75	—	1,77	—	6,16 [1]	

[1]) Aus der Differenz bestimmt.

Summen : 1. = 100,99; 2. = 100,09; 3. = 100 (einschliefslich 1,58 Proc. H_2O).

P. v. Jeremejew (2) beschreibt einen nach 0P tafelförmigen *Beryll*krystall, 15 zu 7,5 zu 3,5 mm grofs, aus einem Goldsande des südlichen Urals. Von sonstigen Flächen zeigt der Krystall : ∞P, P, 2P2; spec. Gew. = 2,6044.

A. Weisbach (3) bespricht als für die Freiberger Erzgänge neu von Himmelsfürstfundgrube bei Erbisdorf das Vorkommen von *Apophyllit* in einer Quarzdruse in stark verzerrten Krystallen der Combination 0P . P . ∞P∞ . 2P2, letzte Form nur als wahrscheinlich bestimmbar, daneben noch zahlreiche kleine Flächen. Eine von H. Schulze ausgeführte Analyse ergab :

SiO_2	CaO	K_2O	H_2O	Fl	Summe	Spec. Gew.
53,85	24,78	5,60	15,42	1,33	100,48	2,359 bis 2,365.

(1) Vgl. JB. f. 1878, 1250. — (2) Im Ausz. Zeitschr. Kryst. 3, 489. — (3) Jahrb. Min. 1879, 563.

J. Rumpf (1) kommt, von dem Studium eines neuen Apophyllitvorkommens von San Pietro bei Monteochio-Maggiore ausgehend, zu dem Resultate, dafs die Krystalle des Apophyllits nur scheinbar quadratische Formen sind, in Wirklichkeit sich aus einem Complexe monokliner Formen aufbauen, für welche die krystallographischen Elemente etwa als

$$a : b : c = (1 + \alpha) : 1 : (1{,}7615 + \beta);\ a\ c = (90^\circ + \gamma).$$

bezeichnet werden können, wenn α, β und γ sehr kleine Werthe bedeuten. F. Becke (2) gelangt hinsichtlich des *Chabasits* zu ähnlichen Ansichten, indem sich die anscheinend hexagonalen Formen als aus durch Zwillingsbildung zu einem Complex verbundenen triklinen Formelementen aufgebaut herausstellen. G. Tschermak (3) führt für derartige Formen höherer Symmetriegrade, aus Individuen niederer Symmetriegrade polysynthetisch aufgebaut, die Bezeichnung *mimetische* ein und nennt den Apophyllit mimetisch quadratisch, den Chabasit mimetisch rhomboëdrisch, den Leucit mimetisch tesseral. — J. Rumpf (4) publicirt in Seiner Arbeit auch eine von L. Sipöcz ausgeführte Analyse des oben erwähnten Apophyllits von San Pietro. Das Mineral bildet Knollen, aus denen Krystallenden herausragen, in dünnen kohligen Lagen innerhalb eines stark zersetzten Basalttuffes. Die Krystalle sind nach aufsen frisch und wasserhell, nach innen durch kohlige Beimengungen schwarz und undurchsichtig. Fluor konnte nicht nachgewiesen werden.

SiO_2	Al_2O_3	CaO	Na_2O	K_2O	H [1]	C [1]	H_2O
51,43	1,19	26,67	0,58	3,26	0,07	0,78	10,04.

[1] Von beigemengter Kohle herrührend.

Summe = 100,02; Spec. Gew. = 2,339.

G. J. Brush und E. S. Dana (5) fanden auf der Phosphatfundstelle (6) von Fairfield County eine dunkelgelbe bis rothbraune Varietät *Chabasit*, einem Quarz oder dem oben (7)

(1) Zeitschr. Kryst. [2] 2, 369. — (2) Zeitschr. Kryst. [2] 2, 391 — (3) Zeitschr. geol. Ges. 31, 636. — (4) Min. Petr. Mitth. [2] 2, 388. — (5) Sill. Am. J. [3] 16, 49; Zeitschr. Kryst. 4, 74. — (6) Vgl. diesen JB. S. 1[illegible]. — (7) Vgl. [illegible] JB. S. 1223.

besprochenen Chlorit eingebettet, selten in Höhlungen krystallisirt in Rhomboëdern mit dem Winkel von 96°45'. Eine von S. L. Penfield ausgeführte Analyse ergab :

SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	MnO	CaO	K_2O	Na_2O	H_2O	X [1]
49,22	17,58	1,99	0,56	6,73	2,83	1,44	17,83	2,78

[1]) Quarz.

Summe = 100,96. — Spec. Gew. = 2,16.

O. Lüdecke (1) analysirte *Analcim*, der sich in Krystallen der Combination ∞O∞.2O2 auf Klüften des Phonoliths der Heldburg bei Coburg vorfindet :

SiO_2	Al_2O_3	Na_2O	K_2O	H_2O	Summe
53,92	24,6	12,23	1,8	8,5	100,55.

Spec. Gew. = 2,343 bei 20°.

G. Grattarola (2) hält ein Mineral aus dem Turmalingranit von San Piero, Elba, für eine trikline Modification des *Heulandits* und nennt es wegen seiner Aehnlichkeit mit Reiskörnern *Orizit*. Die Analyse ergab :

SiO_2	Al_2O_3	CaO	MgO [1]	H_2O	Summe	Spec. Gew.
59,20	15,71	10,31	Spur	14,38	99,60	2,245.

[1]) Und Alkalien.

Einen zweiten Zeolith von demselben Fundort nennt Er *Pseudonatrolith* und findet ihn zusammengesetzt aus :

SiO_2	Al_2O_3	CaO	MgO	Na_2O K_2O	H_2O	Summe
62,64	14,76	8,54	Spur	1,00	14,82	101,76.

H. Baumhauer (3) untersuchte Schliffe von *Harmotom*krystallen und kommt im Widerspruche zu Descloizeaux, Streng u. A. zu dem Schlusse, dafs es zur Erklärung der optischen Erscheinungen nicht der Annahme eines monoklinen Krystallsystems bedarf, sondern dafs es sich um abnorme Structur- und Spannungsverhältnisse an rhombischen Krystallen handelt. — M. A. Gaudin (4) publicirt Structurformeln für *Harmotom* und *Stilbit*.

(1) Im Ausz. Jahrb. Min. 1879, 921. — (2) Im Ausz. Min. Petr. Mitth. [2] 2, 526; Zeitschr. Kryst. 4, 640. — (3) Zeitschr. Kryst. 3, 113. — (4) Compt. rend. 87, 1065.

W. C. Brögger (1) benutzte sehr gut entwickelte *Natrolith*krystalle, vermuthlich von Aro und Stoko, Langesundsfjord, Norwegen, zu Controlmessungen. Dieselben ergaben die Formen P, $\bar{P}\,^{21}/_{20}$, ∞P, $\infty\,\bar{P}\,6$, $\infty\bar{P}\,\infty$, $\infty\breve{P}\,\infty$ und das Achsenverhältnifs

a : b : c = 0,97856 : 1 : 0,353628.

Derselbe (2) fand auf den Gängen der Insel Loven (3) neben anderen Zeolithen (Natrolith, Analcim, Apophyllit) *Thomsonit* in kleinen Hohlräumen eines zersetzten Eläoliths. Die kleinen, nur 2 mm langen Krystalle liefsen sehr scharfe Messungen zu, welche die Formen ∞ P, $\infty\bar{P}\,\infty$, $\infty\,\breve{P}\,\infty$, $^1/_2\,\breve{P}\,\infty$, $^1/_{48}\,\breve{P}\,\infty$, $\bar{P}\,\infty$ und das Verhältnifs

a : b : c = 0,9925 : 1 : 1,0095

lieferten. Die Art und Weise des Vorkommens stimmt mit der des *Ozarskits* (4) vollständig überein und bestätigt die von Smith und Brush aufgestellte Behauptung, dieses Shepard'sche Mineral sei nur eine Varietät des Thomsonits. — Nach G. A. König (5) enthält ein Thomsonit, der sich in glatten Kugeln von achatähnlicher lagenweiser, im Innern radialfaseriger Structur bei Grand Morais, Lake County, Minnesota, vorfindet:

SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	MnO	MgO	CaO	Na_2O	H_2O
41,23	29,00	Spur	Spur	Spur	11,60	4,86	14,06.

Summe = 100,75; spec. Gew. = 2,316.

F. Heddle (6) analysirte einen *Prehnit* von Delnabo, Glen Cairn, Aberdeenshire, Schottland, ein Umwandlungsproduct aus Andesin (7) entstanden:

SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	MgO	CaO	Na_2O	H_2O	Summe
44,11	22,57	2,89	0,53	25,48	Spur	4,60	100,18.

A. Corsi (8) beschreibt *Prehnit* von vier italienischen Fundorten.

(1) Zeitschr. Kryst. 3, 478. — (2) Zeitschr. Kryst. 2, 289; im Ausz. Jahrb. Min. 1878, [illegible] — (3) Vgl. JB. f. 1878, 1247. — (4) Vgl. JB. f. 1850, 734; f. 1851, 798 [illegible] — (5) Im Ausz. Zeitschr. Kryst. 4, 98. — (6) Im Ausz. Zeit[illegible] — (7) Vgl. JB. f. 1878, 1262, Analyse [illegible] 86. — [illegible] Zeitschr. Kryst. 2, 512.

1. Impruneta; theils krystallinische Krusten, theils gut ausgebildete farblose, seltener grünliche Krystalle; gleichzeitig kommen auch Pseudomorphosen von Prehnit nach Analcim vor. Aus Gabbro, der mit Serpentin wechsellagert. — 2. Figline, Prato; farblose Krystalle mit Albit und einem zweiten Zeolith in Geoden eines Serpentins. — 3. Montecatini (Cecinathal); mit Kupfer und Kalkspath in Geoden des Gabbro's. — 4. Monte Perrone, Westküste Elba's; trübe Krystalle mit Epidot, Quarz, seltener Granat in Diorit. — 5. Werthe der Formel $H_2Ca_2Al_2Si_3O_{12}$; das Wasser entweicht erst bei Rothgluth vollständig und wird deshalb als Constitutionswasser betrachtet.

	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	CaO	MgO	H_2O	Summe	Spec. Gew.
1.	42,35	24,67	0,92	25,77	0,45	4,81	98,97	2,89
2.	42,36	24,14	1,10	26,87	0,30	4,85	99,62	2,92
3.	42,86	24,20	0,99	27,08	—	4,96	100,04	2,99
4.	44,03	23,20	2,05	26,24	—	4,90	100,42	2,88
5.	43,63	24,87	—	27,14	—	4,36	100	—.

In 1, 2 und 4 Spur von Na_2O.

G. A. König (1) nennt einen neuen Zeolith *Leidyit*. Derselbe kommt in warzenförmigen Incrustationen auf Grossular (2) und Zoïsit (3), stalactitisch in kleinen Drusenräumen oder als Anflug auf Quarz in dem Steinbruche von Leiperville am Crum Creek, Delaware County, Pennsylvanien, vor, ist grün und wachsglänzend. Die Analyse wird auf die Formel $\overset{II}{R}_2Al_2Si_5O_{15} + 5\,H_2O$, worin $\overset{II}{R}_2 = 0{,}7\,Fe + 0{,}3\,Ca + 0{,}5\,Mg + 0{,}5\,H_2$ bezogen.

SiO_2	Al_2O_3	FeO	CaO	MgO	H_2O	Summe
51,41	16,82	8,50	3,15	3,07	17,08	100,03.

Spuren von Mn.

In den kleinen Drusenräumen wurde auch olivengrüner Heulandit beobachtet.

E. Mallard (4) führt den Namen *Bravaisit* für eine grünlichgraue thonartige Substanz ein, die sich als dünne Zone über den Kohlenflötzen von Noyant, Allier, vorfindet und sich unter

(1) Zeitschr. Kryst. 3, 300; im Ausz. Min. Petr. Mitth. [2] 1, 556; Jahrb. Min. 1878, 751. — (2) Vgl. JB. f. 1878, 1239. — (3) Vgl. JB. f. 1878, 1237. — (4) Im Ausz. Zeitschr. Kryst. 3, 634; Min. Petr. Mitth. [2] 1, 289; Jahrb. Min. 1878, 653.

dem Mikroskop als aus dünnen doppelbrechenden Fasern zusammengesetzt erweist. Unter der Voraussetzung, daſs ein Theil des Eisens als Eisenkies mechanisch beigemengt ist, bezieht Mallard die Analyse auf die Formel $\overset{II}{R}_2Al_4Si_9O_{26} + 4\,H_2O$ und rechnet das Mineral zu einer besonderen Gruppe der Zeolithe, deren Glieder MgO und FeO anstatt CaO und BaO enthalten.

SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	CaO	MgO	K_2O	H_2O	Summe	Spec. Gew.
51,4	18,9	4,0	2,0	3,3	6,5	13,3	99,4	2,6.

H. How (1) publicirt folgende Analyse, Mittelwerth aus fünf einzelnen, Seines *Mordenits* (2):

SiO_2	Al_2O_3	CaO	Na_2O	H_2O	Summe
68,40	12,77	3,46	.2,35	13,02	100.

Eine etwas abweichende Varietät von dem benachbarten Fundorte Cape Split au der Bay von Fundy, Neuschottland, benennt Er *Steelit.*

K. Haushofer (3) beobachtete an dem *Orthoklas* vom Fichtelberg die zwei Zwillingsgesetze: Zwillingsachse = c, Zwillingsebene ∞ P und Zwillingsachse anscheinend e, Zwillingsebene eine hierzu nahezu rechtwinkelige Fläche, vielleicht $^1/_2$P∞.

O. Lüdecke (4) fand den *Sanidin* des Phonoliths von der Heldburg bei Coburg zusammengesetzt aus:

SiO_2	Al_2O_3	Na_2O	K_2O	Summe
65,12	19,8	3,8	11,38	100,10.

Spec. Gew. = 2,494.

C. Klein (5) bestimmte Hausmann's glasigen Feldspath aus dem Basalt des Hohen Hagen bei Göttingen aus optischen Gründen als *Oligoklas*, womit auch die Resultate der von Jannasch ausgeführten Analyse stimmen:

SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	MgO	CaO	K_2O	Na_2O	Summe
64,33	21,97	0,45	0,13	2,07	4,95	6,99	100,89.

(1) Im Ausz. Zeitschr. Kryst. 4, 100. — (2) Vgl. JB. f. 1864, 851. — (3) Zeitschr. Kryst. 3, 601; Jahrb. Min. 1880, 1, Referate 349. — (4) Im Ausz. Jahrb. Min. 1879, 919. — (5) Im Ausz. Jahrb. Min. 1879, 86.

Nach K. Haushofer (1) steht der gewöhnlich als Labrador bezeichnete weifse, rosenrothe oder violette Feldspath von Dürrmorsbach bei Aschaffenburg dem Oligoklas am nächsten. Unter dem Mikroskop lassen sich klare und trübe Theile unterscheiden, die aber, durch Uebergänge verknüpft, wohl der gleichen Substanz angehören. Aufser den unten angeführten Stoffen ergab die Analyse Spuren eines Manganoxydulsilicats, das in den rothen und violetten Varietäten zu Oxyd umgewandelt ist und sich auch in Dendritenform auf Klüften findet.

a. Mit Alkalicarbonat, b. mit Flufssäure aufgeschlossen.

	SiO_2	Al_2O_3	CaO	K_2O	Na_2O	H_2O	Summe	Spec. Gew.
a.	59,30	25,75	4,79	2,78 1)	5,63 1)	1,29	99,54	2,663.
b.	59,17 2)	26,20	4,70	2,78	5,63	1,52	100	

1) Aus b eingesetzt. — 2) Aus der Differenz bestimmt.

C. Klein (2) fand durch mikroskopische Untersuchungen, dafs der von H. Förstner (3) als Natronorthoklas beschriebene Feldspath vom Monte Gibele, Insel Pantellaria, vielmehr Oligoklas ist.

Nach P. Mann (4) sind die mit Eisenglanz durchspickten Lamellen des *Perthits* kein reiner Orthoklas, sondern Gemenge desselben mit Mikroklin.

Wie C. Klein (5) berichtet, zeigt der *Amazonenstein* von Lille Hoseid, Kirchspiel Drangedaal, südwestlich von Christiana, ein besonders schönes mikroskopisches Bild der Verwachsung von *Mikroklin* und *Albit*. Das Mineral kam als etwa 0,3 cbm mächtige Masse von farblosem Feldspath eingeschlossen auf einem in Granit aufsetzenden Pegmatitgange vor.

F. Pisani (6) bestimmte ein als „Mangangranat aus Rufsland" bezeichnetes Mineral als *Pechstein*. Die Analyse ergab :

SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	CaO	K_2O	Na_2O	X 1)	Summe
67,50	16,34	1,16	2,20	3,88	3,92	5,90	100,90.

1) Glühverlust. — Spec. Gew. = 2,31.

(1) Zeitschr. Kryst. **3**, 602; Jahrb. Min. 1880, **1**, Referate 348. — (2) Jahrb. Min. 1879, 518. — (3) Vgl. JB. f. 1877, 1334. — (4) Jahrb. Min. 1879, 389. — (5) Jahrb. Min. 1879, 532. — (6) Compt. rend. **88**, 243; Jahrb. Min. 1879, 595.

Nach F. Heddle (1) enthält ein *Kaolin* von Mouwick, Lambhoya, Schottland :

SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	MnO	CaO	MgO	H_2O	Summe
46,15	38,35	0,88	0,38	0,60	0,69	13,08 [1])	100,13.

[1]) Hiervon 1 Proc. hygroskopisch.

In fein vertheiltem Zustande ist dem Kaolin Margarodit (2) beigemengt.

W. Thomson (3) publicirt die von de Luca ausgeführte Analyse einer in Pompeji aufgefundenen *Walkererde*. Beim Schlemmen erhielt man vier nach ihrem Korn verschiedene Absätze, nämlich 20,56 Proc. Sand und kohlens. Calcium, 35,42 Proc. feinkörnigen Sand, kohlens. Calcium und viel Thon, 20,10 Proc. viel Thon mit Spuren von kohlens. Calcium und endlich 16,46 Proc. fettig anzufühlende, plastische Masse, die vor dem Löthrohre eine gelblichweifse Perle gab. Die Untersuchung der bei 100⁰ getrockneten Substanz lieferte :

SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	CaO	MgO	CO_2	H_2O [1])	X [2])
67,145	12,857	2,107	6,412	1,822	3,451	3,953	2,258.

[1]) Chemisch gebunden — [2]) Alkalien und Verlust. — Aufserdem Spur von Mn.

A. Hilger (4) analysirte den *Pinitoïd* vom Gleisinger Fels (5) im Fichtelgebirge. Das Mineral ist ein Umwandlungsproduct des Oligoklas im Granit :

SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	MgO	CaO	Na_2O	K_2O	H_2O	P_2O_5
45,24	29,96	3,16	1,15	1,44	2,15	10,13	6,24	0,32.

Summe = 99,79. — Spec. Gew. = 2,81.

A. Schrauf (6) nennt ein in graubraunen, 0,5 bis 1 mm grofsen Krystallen bei Altenberg vorkommendes Mineral *Eggonit*, weil es die dritte (Enkel-)Generation dortiger Zinkmineralien bildet : es ist auf Kieselzinkkrystallen aufgewachsen, die ihrerseits in Drusen eines dichten, thonigen Galmei's sitzen. Eine

(1) Im Ausz. Zeitschr. Kryst. **3**, 335. — (2) Vgl. diesen JB. S. 1222. — (3) Chem. News **40**, 138. — (4) Jahrb. Min. 1879, 129. — (5) Nicht : Gleichinger Fels, wie im Original steht. *F. N.* — (6) Zeitschr. Kryst. **3**, 352; Min. Petr. Mitth. [2] **3**, 361; Jahrb. Min. 1880, **1**, Referate 31.

qualitative Analyse führt auf Cadmiumsilicat, während genauere Messungen zeigen, daſs die anscheinend rhombischen Krystalle einem triklinen Systeme angehören mit den Formen $\infty \breve{P}\, {}^{3}/_{2}$, ${}^{2}/_{3} \bar{P} \infty$, $\infty \bar{P} \infty$, $\infty \breve{P} \infty$, $3 \breve{P}\, {}^{9}/_{8}$(?) und den Elementen

a : b : c = 1,3360 : 1 : 0,7989; bc = 90°23′; ac = 90°50′; ab = 91°0′.

L. L. de Koninck (1) belegt ein asbestartiges Mineral aus Quarzgängen des Ardennenschiefers zu Salm Chateau mit dem Namen *Davreuxit*. Es bildet dünne durchsichtige Nadeln, die innig mit Quarz gemengt sind, und läſst sich nach Abzug von 16,63 Proc. SiO_2 als Quarz, der geschätzten Menge ungefähr entsprechend, auf die Formel $H_4(Mn_{3/4}Mg_{1/4})Al_6Si_6O_{24}$ beziehen.

1. Analyse. — 2. Formel.

	SiO_2	Al_2O_3	MnO	MgO	H_2O	X [1])	Summe
1.	39,31	33,59	5,25	1,10	4,19	16,63	100,07
2.	39,09	33,50	5,78	1,09	3,91	16,63	100.

[1]) Quarz, nach Schätzung von dem Gesammtgehalt 55,94 Proc. SiO_2 abgezogen.

A. Damour (2) liefert eine Analyse des *Freyaliths* (*Esmark*) von Brevig:

SiO_2	Ce_2O_4	X [1])	Al_2O_3	ThO_2	ZrO_2	Fe_2O_3	Mn_3O_4
20,02	28,80	2,47	28,39	6,31		2,47	1,78

K_2O	Na_2O	H_2O	Y [2])	Summe	Spec. Gew.
2,33		7,40	0,82	100,79	4,06 bis 4,17.

[1]) Lanthan- und Didymoxyde. — [2]) Flüchtige Substanzen.

C. W. Blomstrand (3) nennt eine, auch krystallographisch etwas abweichende Varietät der *Titanits* nach dem Fundorte, Slättákra, Kirchspiel Alsheda, Småland, *Alshedit*. Eine Analyse ist dem uns allein zugänglichen Excerpte nicht beigefügt.

N. v. Kokscharow (4) berechnet aus neuen Messungen für *Eudialyt* das Achsenverhältniſs:

(1) Im Ausz. Zeitschr. Kryst. 4, 112; Min. Petr. Mitth. [2] 3, 525. — (2) Im Ausz. Zeitschr. Kryst. 3, 637; Min. Petr. Mitth. [2] 3, 437. — (3) Im Ausz. Ber. 1879, 1721. — (4) Im Ausz. Zeitschr. Kryst. 3, 439; Jahrb. Min. 1880, 1, Referate 345.

a : c = 1 : 2,11159.

Ein von A. E. Nordenskjöld (1) *Arrhenit* genanntes rothes Mineral von Ytterby ist nach N. Engström (2) vermuthlich nur ein Zersetzungsproduct. Derselbe fand :

Nb_2O_5	Ta_2O_5	SiO_2	ZrO_2	Fe_2O_3	Al_2O_3	$(Ce, Di, La)_2O_3$
2,67	21,28	17,65	3,42	1,87	3,88	2,59

Y_2O_3	Er_2O_3	CaO	BeO	H_2O	Summe	Spec. Gew.
22,06	11,10	5,22	0,74	6,87	100,35 [1])	3,68.

[1]) Die Summirung ergiebt 99,35. — F. N.

Titanate; Titanate mit Thoraten, Niobaten u. s. w.; Niobate und Tantalate.

A. v. Lasaulx (3) beschreibt ein neues Kalktitanat unter dem Namen *Titanomorphit*. Dasselbe bildet weiſse, schwach grünliche Zonen um einen Nigrin, der in körnigen Aggregaten in Hornblendegesteinen auf der hohen Eule bei Reichenbach in Schlesien vorkommt. Lasaulx identificirt mit diesem Materiale das gewöhnlich als Titansäure gedeutete Zersetzungsproduct des Titaneisens und nimmt nach den Resultaten der optischen Untersuchung, sowie der Messung sehr vereinzelt auftretender Krystallflächen Isomorphie mit Titanit an, eine Annahme, welche durch die von Bettendorf ausgeführte Analyse (A) bestätigt wird, indem dieselbe zur Formel $CaTi_2O_5$ (B) führt.

	TiO_2	CaO	FeO	Summe
A.	74,32	25,27	Spur	99,59
B.	74,55	25,45	—	100.

W. C. Brögger (4) bestimmte durch Messungen ein Mineral von Hitterö, Norwegen, als den bislang nur von Miask bekannten *Aeschynit*. Die Krystalle sind im Gegensatz zu den

(1) Im Ausz. Zeitschr. Kryst. 3, 201. — (2) Ueber die von Engström [illegible] u. s. w. [illegible] Atomgewichte [illegible] diesen JB. S. 1209. — [illegible] Kryst. [illegible] vorläufige Mittheilung in Jahrb. Min. 1879, [illegible] Mitth. [illegible] — (4) Zeitschr. Kryst. 3, 481.

uralischen durch $\infty \check{P} \infty$ tafelförmig uud zeigen aufserdem $0P$, $\infty \check{P} 3$ (neu), ∞P, $2 \check{P} \infty$, P und $\bar{P} \infty$ (neu). Ein Vergleich der Achsenwerthe mit denen des Euxenits und Polykras ergiebt keine Isomorphie, trotz gewissen Analogien, die in der Möglichkeit liegen, eine der Achsen der einen Species durch einfache Ableitungszahlen in die der anderen umzuwandeln. Diese Bezüge sind übrigens enger zwischen Aeschynit und Polykras, als zwischen Aeschynit und Euxenit.

R. Scharizer (1) beschreibt *Columbit* aus dem österreichischen Riesengebirge.

Antimoniate.

J. W. Mallet (2) benennt ein neues Antimonat nach dem Finder *Bárcenit*. Es ist schwarzgrün bis schwarz, stengelig, stellenweise aber auch feinkörnig bis dicht und porös, unlöslich in Salzsäure und Salpetersäure und wird von Mallet nach den Resultaten der von J. R. Santos ausgeführten Analyse auf die Formel $4\overset{II}{R}O, Sb_2O_3, 5Sb_2O_5$ bezogen; Härte = 5,5. Vermuthlich hat es sich durch Oxydation aus Livingstonit (3) gebildet, mit dem es bei Huitzuco im Staate Guerero, Mexico, vorkommt.

S	Hg	Ca	Sb	O [1]	H_2O [2]	H_2O [3]	SiO_2
2,82	20,75	3,88	50,11	17,61	3,50	1,23	0,10.

[1] Aus der Differenz. — [2] Ueber 200°. — [3] Unter 180°.

Summe = 100. Spec. Gew. 5,343 bei 20°.

(1) Verh. geol. Reichsanst. 1879, 243; Zeitschr. Kryst. **4**, 633. — (2) Sill. Am. J. [3] **16**, 306; Zeitschr. Kryst. **3**, 78. — (3) Vgl. diesen JB. S. 1183 und S. 1186.

Organoïde.

Bronner (1) erhielt bei einer Analyse des *Gagat* aus dem Lias von Holzmaden, Württemberg, die folgenden (Nr. 1 und 2), der Formel $C_9H_{12}O_2$ (Nr. 3) nahe entsprechenden Werthe. Aufserdem enthält der Gagat etwas Stickstoff und Schwefel, sowie 2,4 bis 2,9, in besonders reinen Stücken nur 0,9 Procent Asche (Thon, Gyps, Eisenkies, Kupferkies).

	C	H	O	Summe	H_2O	Spec. Gew.
1.	71,0	7,7	21,3	100	2,3	1,202
2.	70,7	7,6	21,7	100	bei 100°	bis 1,257
3.	71,0	7,9	21,1	100	—	—

H. Abich (2) schildert die Productivität und geotektonischen Verhältnisse des kaspischen *Naphtha*districts. Hinsichtlich der Entstehungsweise bekennt Er sich zu einer von Ihm reproducirten Hypothese Mendelejef's, der im Erdinnern Kohlenmetalle (am wahrscheinlichsten Kohleneisen) voraussetzt, aus dem sich durch Hinzutritt des in Spalten versinkenden Wassers Kohlenwasserstoffe entwickeln und durch Sublimation in physikalisch geeigneten Schichten ansammeln. — C. M. Paul und E. Tietze (3) erheben gegen diese Anschauung in Ihren Studien über Karpathensandstein, die im Uebrigen hier nur zu citiren sind, gewichtige Einwände und nehmen organischen, speciell für das Petroleum der Karpathen thierischen Ursprung an.

C. John (4) untersuchte mehrere *Bergtheer*arten.

1. Oran, dickflüssig — 2. Oran, Gemenge von Bergtheer und Ozokerit. 3. Moslavina, Croatien.

	1.	2.	3.
Wasser bei 100°	7,59	5,0	21,8
Oele bei 200 bis 300°	48,11	14,0	48,2
Kohlenwasserstoff mit ziemlich vielem Paraffin über 300°	16,92	9,5	—
Rückstand in der Retorte	24,05	69,5	24,4
Gasförmige Kohlenwasserstoffe und Verlust	3,33	2,0	5,6
Summe	100	100	100
Asche	0,41	58,54	—

(1) Württemb. Jahresh. **35**, 192. — (2) Jahrb. geol. Reichsanst. 1879, 164; Compt. rend. **88**, 891; vgl. diesen JB. unter „Quellwasser". — (3) Verh. geol. Reichsanst. 1879, 189. — (4) Verh. geol. Reichsanst. 1879, 104; Zeitschr. Kryst. **4**, 633.

E. Goldsmith (1) beschreibt *Asphalt* und ein gelbes dem *Krantzit* nahe stehendes Harz aus Gesteinen der Kreideformation von Vincentown, New Jersey.

J. S. Newberry (2) rechnet ein Harz aus den Wahsatchbergen, südöstlich vom Utahsee, Nordamerika, zum *Ozokerit*. Dasselbe erfüllt braune und bläuliche, vermuthlich tertiäre Schiefer, die sich über einen Flächenraum von 80 bis 90 km zu 30 km in einer Mächtigkeit von 6 bis 18 m nachweisen lassen. Es theilt mit Ozokerit den Schmelzpunkt (61,5°) und die Löslichkeit in Aether, während der Zietrisikit, mit dem es im Anfange identificirt wurde, schwerer schmilzt (90°) und unlöslich in Aether ist.

Nach J. C. Russel (3) sind die Mandeln eines Triasgesteinen deckenförmig eingelagerten „Trapps" bei Plainfield, New Jersey, oft mit einem dem *Albertit* sehr ähnlichen festen glänzenden Kohlenwasserstoff erfüllt, mitunter von einer Haut, Quarz oder Kalkspath, umkleidet. Ueberlagert wird der Trapp durch metamorphosirten, doch noch wohl geschichteten Schieferthon, der auf Spalten ebenfalls das albertitähnliche Mineral führt, und dieser wieder von Schichten, reich an Versteinerungen, namentlich Fischen. Das Mineral schmilzt nicht, sondern wird in der Hitze nur weich, brennt mit gelber Farbe und angenehmem Geruche und enthält weniger als 0,10 Proc. Asche. Nach einer aus dem Jahre 1842 stammenden Notiz J. G. Percival's (4) kommt ein ähnlicher Stoff unter ganz gleichen Verhältnissen in Connecticut vor.

J. M. Stillman (5) beschreibt unter dem Namen *Bernardinit* ein Harz von San Bernardino County, Californien. Das in Stücken von 15 bis 100 cbcm zur Untersuchung gelangte Material stellte offenbar Bruchtheile noch größerer Massen dar, ist weiß, reich an Lufteinschlüssen, wird bei Erhöhung der

(1) Pharm. J. Trans. [3] **10**, 90. — (2) Pharm. J. Trans. [3] **10**, 6; Sill. Am. J. [3] **17**, 340; Zeitschr. Kryst. **3**, 599. — (3) Sill. Am. J. [3] **16**, 112. — (4) Sill. Am. J. [3] **16**, 130. — (5) Sill. Am. J. [3] **18**, 57; Zeitschr. Kryst. **4**, 380; Ber. 1879, 567.

Temperatur weich, schmilzt aber in rohem Zustande selbst bei 140° noch nicht vollständig, während der Schmelzpunkt des durch Lösen in Aetzkali und Fällen vermittelst Salzsäure gereinigten Harzes bei 127 bis 129° liegt.

1. Rohes Harz. — 2. Gereinigtes Harz.

H_2O [1]	C	H	O [2]	Asche	Summe	Spec. Gew.
3,87	64,46	8,75	22,80	0,12	100	1,166 bei
—	69,71	9,59	20,70	—	100	18°.

[1]) Verlust über Schwefelsäure. — [2]) Aus der Differenz.

S. Purnell (1) benennt *Jonit* ein dem Pyropissit ähnliches Harz aus dem Jonethal, Amador County, Californien, wo es, selbst durch 13 Proc. Thon verunreinigt, in thonigen Ligniten vorkommt. Frisch aus der Grube führt es 50 Proc. Wasser, lufttrocken besitzt es ein spec. Gew. von 0,90.

C. Dölter (2) bespricht ein dem *Retinit* ähnliches Harz, das in zolldicken Schichten in der Braunkohle auf dem Gottesgabschacht zu Lankowitz bei Köflach, Steiermark, vorkommt und nach der Analyse (A) von Andreasch sich auf die Formel $C_{29}H_{43}O_2$ (B) beziehen läſst.

	C	H	O	Summe	Asche	Schmelzpunkt
A.	82,23	10,28	7,49	100	1,90	98°
B.	82,27	10,17	7,56	100	—	—.

E. Bechi (3) nennt *Hofmannit* eine in rhombischen Tafeln krystallisirende Substanz, die sich als weiſse Ausblühung auf italienischen Ligniten vorfindet und aus 82,23 Proc. C, 12,20 Proc. H und 5,57 Proc. O besteht, der Formel $C_{20}H_{36}O$ entsprechend. Das spec. Gew. beträgt 1,0565; in Aether ist der Körper leicht, in Alkohol schwerer löslich; er schmilzt bei 71° und brennt mit leuchtender Flamme.

(1) Sill. Am. J. [3] **16**, 153; Min. Petr. Mitth. [2] **1**, 559. — (2) Im Ausz. Zeitschr. Kryst. **4**, 105. — (3) Im Ausz. Zeitschr. Kryst. **3**, 429.

Mangelhaft bekannte Mineralspecies.

O. Lüdecke (1) belegt ein seiner chemischen Zusammensetzung nach unbekanntes diamantglänzendes Mineral aus dem Feldspath der Heldburg bei Coburg vorläufig mit dem Namen *Heldburgit*. Es krystallisirt in der quadratischen Combination $\infty P . \infty P \infty . P$ ($P = 86^{0}40{,}8'$), bleibt aber in der Härte gegen Zirkon zurück.

E. Goldsmith (2) beschreibt als *Stibianit* ein angeblich nach der Formel $Sb_2O_5 + H_2O$ zusammengesetztes Mineral aus Victoria, Australien. Die einzige, von W. H. Dougherty ausgeführte Analyse weist nicht weniger als 13,25 Proc. Verunreinigungen auf.

Pseudomorphosen; Versteinerungsmittel.

Zu R. Blum's (3) „*Pseudomorphosen* des Mineralreichs“ erschien ein vierter Nachtrag. — E. Geinitz (4) vertheidigt Seine Studien über Mineralpseudomorphosen (5) gegen einige Angriffe Blum's und fixirt bei dieser Gelegenheit die von Ihm unterschiedenen Gruppen mit folgenden Namen : 1. *Paramorphosen* (Umsetzung ohne Verlust und ohne Aufnahme), 2. *Apomorphosen* (Verlust), 3. *Epimorphosen* (Aufnahme), 4. *Allomorphosen* (Austausch), und zwar a. *partielle* (der Zusammenhang zwischen der einst formbildenden und der jetzigen Substanz ist noch nachweisbar), b. *totale* (dieser Zusammenhang ist nicht mehr nachweisbar). — C. King (6) belegt mit dem Namen *Thinolith Kalktuffe*, welche als Gestadebildungen eines früheren Sees in großer Verbreitung in Newada vorkommen und als aus *Gaylussit* entstanden angesehen werden, weil sie Formen dieses

(1) Im Ausz. Jahrb. Min. 1879, 621; Min. Petr. Mitth. [2] **2**, 360. — (2) Im Ausz. Zeitschr. Kryst. **3**, 596. — (3) Heidelberg 1879. — (4) Min. Petr. Mitth. [2] **2**, 489. — (5) Vgl. JB. f. 1876, 1275. — (6) Im Ausz. Zeitschr. Kryst. **3**, 598.

Minerals stellenweise zeigen. — R. Scharizer (1) analysirte eine der von J. Niedzwiedzki (2) untersuchten Pseudomorphose ähnliche einer *chloritischen Substanz nach Granat* aus dem Oetzthal, Tirol, und fand eine dem Aphrosiderit (nach Erlenmeyer's Analyse) nahe stehende Zusammensetzung. Der Kern, noch frischer Almandin, enthielt u. A: 41,05 Proc. SiO_2, 18,5 Proc. Al_2O_3, 3 Proc. CaO, 1,3 Proc. MgO.

SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	FeO	MgO	H_2O	Summe
24,24	22,18	18,73	12,34	9,02	12,67	99,18.

Spuren von CO_2 und Mn.

W. T. Röpper (3) beschreibt Pseudomorphosen eines unbekannten Minerals *nach Anorthit*. Die Krystalle, 3 bis 75 mm grofs, liegen theils lose auf den Feldern, theils kommen sie mit Hornblende und Sphen in körnigem Kalke im nördlichen Theile des Mine Hill, Franklin, New Jersey, vor. Durch Messung liefsen sich die Formen mit Anorthit identificiren, während die chemische Analyse die Werthe unter A ergab. Unter dem Mikroskop zeigt sich, dafs die porösen und äufserlich mit sehr kleinen prismatischen Krystallen überkleideten Körper aus einem Haufwerk kleiner, im polarisirten Licht farblos bleibender Individuen bestehen. J. D. Dana fügt zum Vergleich die Analyse (B) ähnlicher, von G. W. Hawes in Diabas zu East Hanover, New Hampshire, beobachteter Anorthitpseudomorphosen bei.

	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	MgO	CaO	Na_2O	K_2O	H_2O
A.	39,78	32,53	2,80	1,44 [1])	14,93	0,48	5,01	3,65
B.	52,52	30,05	1,10	0,80	2,20	3,77	7,11	2,67.

1) Wahrscheinlich zu hoch und nur als Spur vorhanden.

Summen: A. = 100,52; B. = 99,72.

Spec. Gew.: A. = 3,06 bis 3,10; B. = 2,96.

H. Bücking (4) fand sogenannten *krystallisirten Sandstein* bei Allerheiligen, Schwarzwald. Die Formen zeigen — 2 R, daneben vermuthlich noch ∞ R, reagiren aber nicht mehr auf

(1) Verh. geol. Reichsanst. 1879, 246; Zeitschr. Kryst. **4**, 633. — (2) Vgl. JB. f. 1872, 1149. — (3) Sill. Am. J. [3] **16**, 364; Zeitschr. Kryst. **3**, 597. — (4) Jahrb. Min. 1879, 54.

kohlens. Calcium, sind also ächte Pseudomorphosen von *Sandstein nach Kalkspath* (1). — F. Becke (2) erwähnt einen krystallisirten Sandstein von Smyrna, Kleinasien, bei welchem Gyps das den Sand einschliefsende Material ist.

C. W. Gümbel (3) untersuchte das *Versteinerungsmaterial* der Kohlenpflanzen (A) der Tarentaise, mit welchem die Zusammensetzung der tragenden Thonschiefer (B) eng übereinstimmt, sowie dasjenige der Graptolithen (C) von Gräfenthal, Thüringen. Die Substanzen sind dem Pyrophyllit nahe verwandt.

	SiO_2	TiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	MgO	K_2O	Na_2O	X [1])	Summe
A.	49,710	1,035	28,620	2,688	1,600	6,803	2,208	7,384	100,048
B.	56,80	0,70	25,45	3,05	1,08	4,20	1,36	8,00	100,59
C.	52,50	1,00	29,50	3,50	1,16	5,06		7,75	100,47.

1) Wasser und Kohle.



(1) Vgl. JB. f. 1869, 1244. — (2) Min. Petr. Mitth. [2] 2, 359. — (3) Min. Petr. Mitth. [2] 2, 189.

Chemische Geologie.

Allgemeines; Theorieen.

J. D. Dana (1) kritisirt *Nomenclatur und Systematik der Petrographie* und macht eine Reihe von Verbesserungsvorschlägen.

A. Streng (2) liefert einen „Beitrag zur *Theorie des Plutonismus.*" Von dem Gedanken ausgehend, daſs sich die erdbildenden Materien nach der Verflüssigung ihrem specifischen Gewichte entsprechend concentrisch angeordnet haben, daſs aber diese Anordnung sich nicht deckte mit einer Gesetzmäſsigkeit in Abnahme oder Zunahme der Schmelztemperatur nach der Tiefe zu, betrachtet Er es als möglich, daſs tiefer gelegene Zonen eher erhärteten als höher gelegene. Dieſs führt zur Hypothese der Existenz flüssiger Kugelschalen zwischen schon verfestigten. Als Beispiel wird das Verhältniſs zwischen Olivinfels und Basalt angeführt. Ersterer hat ein höheres spec. Gew. als die meisten Basalte, schmilzt aber auch bei einer höheren Temperatur, so daſs man eine feste Olivinfelsschale *unter* flüssigem Basalte annehmen kann. Durch Zerberstung dieser festen Schale können Bruchstücke derselben in den Basalt gerathen und als

(1) Sill. Am. J. [3] **16**, 335 u. 431. — (2) Min. Petr. Mitth. [2] **1**, 40.

Einschlüsse mit demselben erumpiren, während sie bei Berührung der beiden Materialien im flüssigen Zustande mit dem Basaltmagma verschmelzen würden. Hinsichtlich der Ansichten über den Mechanismus der Eruptionen schliefst sich Streng der Tschermak'schen (1) Hypothese an.

W. Siemens (2) leitet aus Beobachtungen, die Er bei einer Vesuveruption anstellte, als wahrscheinlich ab, dafs sich gleichzeitig mit den aufsteigenden *Laven* Wasserstoff oder doch Wasserstoff enthaltende brennbare Gase entwickeln, die mit dem Sauerstoff der Luft im oberen Theile des Kraters Knallgasgemenge geben. Er erblickt hierin eine Stütze der Annahme, dafs sich diese Gase als Bestandtheile im ursprünglichen Gesteinsmagma des Erdinnern vorfinden und erst bei Verminderung des Druckes abscheiden, und entwickelt eine Erdbildungshypothese, welche, von dem experimentellen Nachweis ausgehend, dafs sich Glas nur bei dem Uebergange aus dem dünnflüssigen in den zähflüssigen Zustand zusammenzieht, bei der Erhärtung aber sich ausdehnt, ein zähflüssiges Erdinnere, auf dem die Theile der Erdkruste in hydrostatischem Gleichgewichte ruhen, voraussetzt und sich so namentlich gegen Thomson's bekannte Hypothesen richtet.

V. H. Hermite (3) kritisirt als Fortsetzung (4) Seiner Studien über die Einheit der die geologischen Erscheinungen herbeiführenden Kräfte die Hypothese eines ursprünglich flüssigen Zustandes der Erde.

E. Cumenge und E. Fuchs (5) schliefsen aus dem Umstand, dafs der Goldgehalt des *Chlorophyllits* der Alleghanys (50 g in der Tonne) sich vollständig durch Amalgamation gewinnen läfst, auf ein Vorkommen des *Goldes* im unverbundenen Zustand, während das *Silber* (100 g in der Tonne) desselben Gesteins erst durch Behandlung der Amalgamationsrückstände gewinnbar ist, dem Gestein also in verbundenem Zustande bei-

(1) Vgl. JB. f. 1877, 1354. — (2) Berl. Acad. Ber. 1878, 558; Jahrb. Min. 1879, 415. — (3) Compt. rend. **88**, 436 u. 671. — (4) Vgl. JB. f. 1878, 1281; f. 1877, 1355. — (5) Compt. rend. **88**, 587.

gemengt ist. Gleiche Unterschiede führen Sie für das Vorkommen des Goldes und Silbers in den *Eisenkiesen* durch, von denen die Proben von Beresowsk (Nr. 1) ihren Goldgehalt durch einfache Amalgamation verloren, während derjenige der Eisenkiese von Callao (Nr. 2) und Californien (Nr. 3) in die Amalgamationsrückstände überging. Da nun in letzteren Fällen, und nur in diesen, Antimon nachgewiesen werden konnte, so ist Gold in diesen Proben vermuthlich an Antimon gebunden, während Silber in gleichem Falle an Arsen gebunden zu sein scheint. Es ergab nämlich die Untersuchung der drei Eisenkiese :

	Au [1])	Ag [1])	Sb [2])	As [2])
1. Beresowsk	100	—	—	—
2. Callao	300	—	1,1	—
3. Californien	150	250	0,04	Spur.

[1]) g in der Tonne. — [2]) Proc.

Untersuchungen einzelner Gesteine.

Nach R. Hare (1) sind bei Reichenstein, Schlesien, Hornblende führende Gesteine, die durch zahlreiche Uebergänge mit einander verknüpft sind, ebenso wie der aus ähnlichen Gesteinen hervorgegangene Serpentin (2) dem Glimmerschiefer concordant eingelagert. Er analysirt einen *Hornblendeschiefer* (Nr. 1), in welchem sich Orthoklas, Plagioklas, Quarz, Glimmer, Hornblende und Augit nachweisen liefs, sowie einen *Syenit* (Nr. 2), aus Orthoklas, Oligoklas, Quarz, Glimmer, Hornblende neben Titaneisen, Titanit und Eisenkies bestehend.

	SiO_2	Fe_2O_3	Al_2O_3	CaO	MgO	Na_2O	H_2O	Summe
1.	73,00	7,16	12,33	3,40	1,60	1,69	0,66	99,84
2.	73,09	4,07	14,64	2,32	1,34	2,45	0,95	98,86.

In Nr. 1 Spuren von K_2O und TiO_2.

(1) Ber. 1879, 1895. — (2) Vgl. diesen JB. S. 1224.

E. Boricky (1) bestimmt ein Ganggestein von Dolanky an der Eisenbahn zwischen Prag und Kralup als *dioritischen Quarzsyenit* und deutet die von B. Plaminek ausgeführte Analyse auf folgende mineralische Zusammensetzung : 30,5 Proc. Quarz, 20 Proc. Orthoklas, 17 Proc. Andesin, 15 Proc. Chlorit, 7,5 Proc. Kalkspath, 5,5 Proc. Magneteisen und 3,5 Proc. Kaolin.

SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	FeO	MnO	CaO	MgO
58,46	14,38	3,75	6,67	0,36	5,24	1,59

Na_2O	K_2O	CO_2	H_2O	Summe
1,33	3,40	3,24	2,03	100,45.

R. Helmhacker (2) erhebt Einwände gegen mehrere Punkte der Arbeit E. Boricky's (3) über *Glimmerpikrophyr*, namentlich hinsichtlich der Lagerungsform und des angeblichen Orthoklasgehalts der betreffenden Gesteine.

A. Hilger (4) fand in einem dem Orthocerasschiefer von Diez, Nassau, eingelagerten *Diorit* :

In Salzsäure A. löslicher, B. unlöslicher Antheil.

	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	MgO	CaO	Na_2O	K_2O	P_2O_5
A.	0,84	1,47	6,88	—	2,69	Spur	Spur	0,001
B.	60,44	16,73	4,90	0,70	0,51	3,00	0,85	—

Summen : A. = 11,83 ; B. = 87,13.

Eine Sonderbestimmung ergab für das Gesammtgestein 5,26 Proc. FeO und 4,28 Proc. Fe_2O_3.

G. Stache und C. v. John (5) liefern als zweiten Beitrag (6) zur Kenntnifs der älteren Eruptiv- und Massengesteine der Mittel- und Ostalpen eine Beschreibung des Cevedalegebiets. Wir haben der Arbeit folgende Gesteinsanalysen zu entnehmen:

1. Kleinkörniger *Diorit* von Pradaccio, Val Forno. — 2. *Dioritporphyr* vom Suldenferner. — 3. bis 13. *Ortlerite* sind grünsteinartige Porphyrite, in deren vorwaltender Grundmasse Hornblendekrystalle liegen; accessorisch, aber für bestimmte Varietäten charakteristisch, treten Kalkspath, Augit, Plagioklas und Orthoklas auf, unwesentlich sind Magneteisen und Eisenkies. 3. Typischer Ortlerit von der hinteren Gratspite. 4. Dasselbe Gestein vom

(1) Min. Petr. Mitth. [2] **2**, 78. — (2) Min. Petr. Mitth. [2] **2**, 85. — (3) Vgl. JB. f. 1878, 1285. — (4) Jahrb. Min. 1879, 128. — (5) Jahrb. geol. Reichsanst. 1879, 317. — (6) Vgl. JB. f. 1877, 1359.

Suldenferner. 5. und 6. Augitführende Ortlerite vom Suldenferner : 5. grünlich-blaugrau; 6. grün. — 7. Hornblendereiche Ausscheidung aus Nr. 5. — 8. Feldspathreiche Ausscheidung aus Nr. 6. — 9. Grüner Augit aus Nr. 6. — 10. Kalkreiche augitische Ausscheidung aus Nr. 6. — 11. Grauer Kalkspatheinschlufs aus einem Quarzite, einem Contactgesteine zu Nr. 6. — 12. und 13. Orthoklasführender Ortlerit; 12. vom Suldenferner; 13. vom Plimabach, Hutweidenthal. — 14. und 15. Biotitporphyrit; 14. vom Val di Zebru; 15. vom Val Forno. — 16. Verwittertes Ganggestein von Pradaccio; in stark überwiegender Grundmasse liegen Feldspathkörner, keine Hornblende. — 17. bis 23. *Suldenite*, graue andesitartige Porphyrite; in nur wenig überwiegender Grundmasse liegen Hornblende, Plagioklas, Orthoklas, accessorisch Augit, Biotit und Quarz. 17. bis 20. Typische Suldenite : 17. vom rechten Moränenwall des Suldenferners; 18. zwischen Schaubachhütte und Eisseespitze; 19. Suldenferner im Contact mit Thonglimmerschiefer; 20. hintere Gratspitze im Contact mit Ortlerit. 21 bis 23. Quarzführende Suldenite; 21. zugleich glimmerhaltig vom Wasserfalle bei Pradaccio; 22. braun vom Suldenferner; 23. grau vom Suldenferner.

	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	FeO	CaO	MgO	K_2O	Na_2O	X[1])	Summe	Spec. G.
1.	57,85	17,32	4,38	5,19	7,08	2,97	1,23	4,02	0,98	101,02	2,7064
2.	57,82	18,00	2,15	3,47	11,90	3,16	0,97	2,34	1,08	100,84	—
3.	48,95	14,80	8,42	10,23	7,40	2,08	2,97	3,23	1,76	99,84	2,8320
4.	48,94	17,82	6,85	4,69	6,48[2])	5,38	1,78	3,59	2,80	100,08	2,7800
5.	49,90	19,70	6,32	7,43	10,30	3,63	1,34	1,84	1,32	101,76	2,7932
6.	52,85	13,70	6,91	7,32	7,00	2,88	2,74	4,23	1,98	99,61	2,7964
7.	41,25	19,95	5,22	10,93	9,75	4,13	2,54	3,79	2,23	99,79	2,8793
8.	38,90	24,62	4,26	9,08	12,91	3,49	2,87	3,06	1,72	100,91	2,8762
9.	55,08		10,23		19,30	14,72	—	—	—	99,33	—
10.	41,70	14,20	—	13,41	—	4,79	—	—	—	100,40[3])	—
11.	6,90	1,92	—	3,80	—	1,48	—	—	—	100[4])	—
12.	53,40	21,55	4,47	6,06	6,61	2,19	1,39	3,23	1,42	100,82	2,8232
13.	53,73	18,22	5,83	6,32	7,00	1,62	2,83	2,76	1,68	99,99	2,7654
14.	54,60	17,38	4,38	5,79	7,63	2,12	1,77	3,03	4,50	101,20	—
15.	56,60	15,80	3,57	7,43	6,77	2,57	2,46	3,98	2,46	101,64	2,7689
16.	56,30	18,60	5,01	4,79	5,42	2,37	1,23	4,02	1,82	99,56	2,7632
17.	54,90	16,32	6,52	5,81	6,80	1,56	1,61	3,87	2,47	99,86	2,7753
18.	55,05	17,16	5,19	5,01	8,30	2,47	2,84	3,79	1,23	101,04	2,7638
19.	55,15	17,92	2,82	3,82	11,30	2,86	1,28	3,25	2,49	100,89	2,7310
20.	57,02	16,52	3,25	6,27	8,64	2,42	2,54	2,38	1,28	100,32	2,7032
21.	58,86	18,15	4,03	4,22	6,00	2,52	2,78	3,01	1,97	101,53	2,7063
22.	[illegible]	16,90	4,79	4,11	1,50	2,89	2,69	4,01	2,84	100,51	2,6982
23.	[illegible]	[illegible]	3,28	3,89	6,60	1,87	2,08	3,97	0,09	100,28	2,7637.

[illegible] t. — [2]) Ein Theil als $CaCO_3$ (im Ganzen 1,73 Proc.). — [3]) Einschliefslich [illegible] — [4]) Einschliefslich [illegible] Proc. $CaCO_3$, aus der Differenz bestimmt.

E. Svedmark (1) publicirt eine von E. Sidenbladh ausgeführte Analyse des „Trapps“, olivinfreien *Diabases*, vom Hunneberg, Schweden :

SiO_2	TiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	FeO	CaO	MgO	K_2O	Na_2O	H_2O
51,40	1,06	13,94	1,26	12,80	8,73	5,26	2,91	1,40	1,26.

Summe 100,12 einschliefslich 0,10 Proc. Eisen- und Magnetkies.

An wesentlichen Bestandtheilen enthält das Gestein : Augit, zum Theil in der Varietät des Salits, Plagioklas, Magneteisen und Titaneisen; an accessorischen : Biotit, Hornblende, Eisenkies, Apatit und Quarz; an Zersetzungsproducten : Chlorit und Viridit. — G. W. Hawes (2) untersuchte Ganggesteine, welche sich, obgleich sie auf einen Raum von nur 1 km beschränkt sind, durch bedeutende petrographische Verschiedenheit auszeichnen. Sie setzen in Glimmerschiefer auf, den sie 0,3 bis 3,0 m mächtig senkrecht durchschneiden, in dem scharf eingerissenen Thal des Pemigewassettriver in Campton, New Hampshire. Die folgende Nummerirung geht stromabwärts.

1. *Diabas.* — 2. *Diorit.* — 3. *Syenit.* — 4. Mit Nr. 3 identisch, vermuthlich eine Abzweigung desselben. — 5. *Olivindiabas.*

		1.	5.	2.	3. u. 4.
SiO_2	=	41,63	42,77	41,94	58,25
Al_2O_3	=	13,26	14,06	15,36	18,22
Fe_2O_3	=	3,19	2,72	3,27	1,07
FeO	=	9,92	8,34	9,89	5,96
MnO	=	0,27	0,15	0,25	0,10
TiO_2	=	3,95	2,35	4,15	Spur
CaO	=	8,86	11,47	9,47	1,51
MgO	=	7,31	9,72	5,01	Spur
Na_2O	=	2,49	1,89	5,15	4,19
K_2O	=	3,32	1,43	0,19	5,59
CO_2	=	5,20	1,62	2,47	4,75
H_2O	=	1,35	2,74	3,29	0,85
Summe	=	100,75	99,26	100,44	100,49.

F. Zirkel (3) beschreibt das von Frossard *Limurit* genannte Gestein von der Cabane Chiroulet am Col de Barran,

(1) Im Ausz. Jahrb. Min. 1879; 917. — (2) Sill. Am. J. [3] 17, 147; Jahrb. Min. 1879, 644. — (3) Jahrb. Min. 1879, 379.

Pyrenäen, welches aus etwa 60 Proc. Axinit, 30 bis 35 Proc. Augit und Hornblende und 10 bis 5 Proc. Quarz und Kalkspath besteht.

Nach A. Hilger (1) enthält ein *Porphyr* von der Papiermühle bei Weilburg, Nassau :

SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	CaO	MgO	Na_2O	K_2O	CO_2
61,12	16,96	6,23	1,13	0,85	4,37	4,63	2,78.

Summe = 99,43 einschliefslich 1,36 Proc. H_2O.
Spec. Gew. = 2,79. — Spuren von Mn und H_2SO_4.

Der Gehalt an Kohlensäure wird auf Infiltration von Calcium- und Eisencarbonat aus dem Nebengesteine, einem zersetzten Schalsteine, bezogen.

E. Cohen (2) bestimmte ein in den Diamantengruben von Jagersfontein, Orange Freistaat, Südafrika, als Einschlufs vorkommendes Gestein als *Eklogit*, da das mattweifse Mineral, das neben Granat und Disthen sowie accessorischem Gold das Gestein bildet, sich nach der unten gegebenen Analyse sowie nach seinem optischen Verhalten als Pyroxen (Omphacit) herausstellte.

SiO_2	Al_2O_3	FeO	CaO	SrO	MgO	Na_2O	K_2O	H_2O
53,75	13,27	1,19	15,89	0,31	9,92	4,84	0,48	1,09.

Summe = 100,74.

Th. Hjortdahl (3) publicirt einige Analysen norwegischer *Saussuritgabbro*.

1. Midtsaeterfjeld, Halbinsel Bergen (4), grobkörnig, von Irgens analysirt. — 2. Ytteroe, weniger grobkörnig; S. Buch. — 3. Hesteklette bei der Grube Storvart; F. Lindemann. — 4. Grimelien, feinkörnig; S. Buch.

	SiO_2	Al_2O_3	FeO	MnO	CaO	MgO	Na_2O	Summe	Sp. Gew.
1.	46,01	22,57	2,79	—	17,77	7,42	1,71	99,23 [1])	3,19
2.	48,11	16,98	7,82	1,88	17,75	5,67	1,82	100,03	3,04
3.	46,62	15,15	12,85	0,59	11,81	9,84	2,60	99,96 [2])	2,98
4.	50,25	16,66	10,82	—	11,66	7,90	3,39	100,68	2,95.

[1]) Einschliefslich 0,96 Proc. Glühverlust. — [2]) Einschliefslich 0,50 Proc. K_2O.

(1) Jahrb. Min. 1879, 127. — (2) Jahrb. Min. 1879, 864. — (3) Im Ausz. Jahrb. Min. 1879, 608. — (4) Vgl. JB. f. 1878, 607.



N. St. Maskelyne (1) analysirte ein wesentlich aus *Enstatit* bestehendes Gestein von Korn Kopje, Transvaal, Südafrika :

SiO_2	Al_2O_3	FeO	MnO	MgO	CaO	Summe
53,00	2,60	9,27	2,00	25,50	6,60	98,97.

A. Renard (2) bestimmt das Gestein der St. Paulsinsel (unter dem Aequator in der Mitte zwischen Afrika und Amerika gelegen nnd oft als letzter Rest der Atlantis angesprochen) nach mikroskopischer und chemischer Untersuchung als *Olivinfels*. In kleinen Rissen des Gesteins, das schöne Fluidalstructur zeigt, ist dasselbe serpentinisirt, im Allgemeinen aber sehr frisch. Ein warzenförmiger Ueberzug ist Calciumphosphat, von Vogelexcrementen herrührend. Die von Brazier ausgeführte Analyse ergab :

In Salzsäure A. löslich, B. unlöslich :

	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	FeO	MgO	CaO	$CaSO_4$	Summe
A.	32,25	—	—	9,56	31,43	—	0,29	73,53
B.	14,90	0,90	3,40	—	5,26	1,51	—	25,97.

Glühverlust bei 110° = 0,50 Proc. — Gesammtsumme = 100.

C. W. Gümbel (3) publicirt die Analysen mehrerer Gesteine und Mineralien, die auf der Challengerexpedition gesammelt wurden.

1. Hornblendereicher Sanidin-Nephelin-*Phonolith* von der Insel Fernando de Noronha an der Küste von Brasilien im atlantischen Ocean, unter 3° südl. Breite; a. der in Salzsäure lösliche (32,2 Proc.), b. der unlösliche Antheil (67,8 Proc.). — 2. *Analcim* aus den Blasenräumen eines schlackigen Basalts von den Kergueleninseln, analysirt von A. Schwager. — 3. Ein schwarzbraunes, pechartiges Gestein, äufserlich dem Palagonit ähnlich, chemisch dem Hisingerit verwandt, von dem Weihnachtshafen, Kerguelen.

	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	MnO	MgO	CaO	Na_2O	K_2O
1. a.	47,54	30,93	3,57 [1])	0,24	—	1,59	13,74	2,00
b.	65,08	19,24	3,52	0,62	—	0,73	3,99	6,27
2.	56,06	22,68	—	—	0,14	0,38	12,94	—
3.	27,20	nicht bestimmt		—	1,88	0,77	1,80	0,63.

[1]) Zum Theil FeO.

(1) Phil. Mag. [5] 7, 135; Jahrb. Min. 1879, 430. — (2) Jahrb. Min. 1879, 390. — (3) Min. Petr. Mitth. [2] 2, 186.

Summen: 1. = 100,79 (einschliefslich 1,18 Proc. H_2O); 2. = 99,97 (einschliefslich 0,52 Proc. H_2O); 3. = 100,68 (einschliefslich 8,48 Proc. H_2O); in 4. aufserdem 9,88 Proc. H_2O, 0,01 Proc. TiO_2 und 3,62 Proc. Kohle.

Ueber die das Eisen von Ovifak enthaltenden Gesteine vgl. unter Meteoriten.

L. van Werveke (1) giebt für *Limburgit* zwei neue Fundorte an: Insel Palma und Foya, Südportugal. Der erstere ist ein typischer, der letztere durch bedeutenderes Vorwalten der Hornblende und durch Auftreten von Hauyn als accessorischer Bestandtheil ausgezeichnet. Eine Analyse des Gesteins von Palma ergab:

SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	FeO	CaO	MgO	K_2O	Na_2O	H_2O
40,22	14,41	17,42	2,36	11,53	7,29	1,90	3,94	1,10.

Summe = 100,17; spec. Gew. = 2,89.

S. Speciale (2) analysirte *Laven* aus dem Valle del Sacco, Latium.

1. Vom Vulkan Giuliano. — 2. Vom Vulkan Posi.

	SiO_2	P_2O_5	Al_2O_3	Fe_2O_3	FeO	CaO	MgO	CuO
1.	46,22	0,52	22,47	8,97	0,78	12,18	3,35	0,30
2.	47,59	0,51	18,02	6,44	1,19	11,66	2,41	0,23

	K_2O	Na_2O	CO_2 + H_2O	Summe	Spec. Gew.
1.	5,42	1,02	0,56	101,79	2,85 } bei 15°.
2.	10,05	1,82	0,72	100,64	2,81 } bei 15°.

A. Cossa (3) erhielt bei einer vorläufigen Untersuchung der *Asche* und der *Lava* vom *Aetna*ausbruch des Jahres 1878 für erstere einen Gehalt von 18 Proc. in Salzsäure löslichen Stoffen (darunter Spuren von Strontium und Lithium) und 12 Proc. durch Magneten ausziehbaren Körpern. An Mineralien liefsen sich deutlich gestreifter Feldspath, Augit neben vielem Glas nachweisen, letzteres, ebenso wie die Mineralien, sehr reich an m[illegible]schen Eins[illegible]. Die Lava ist durch viel Plagio[illegible]r Augit [illegible]; ihre Grundmasse besteht aus de[illegible]ralien, M[illegible] und wenig Glas. Cossa

(1) Jah[illegible] — (2) [illegible] 9, 393. — (3) Compt. rend. 88, [illegible]

betrachtet die Schärfe der Contour an den Krystallen und die Identität des Glases in der Grundmasse mit demjenigen, welches als Einschlufs in den Krystallen vorkommt, als Gegenbeweis gegen die Annahme, es seien die Krystalle schon in der erumpirenden Lava fertig gebildet. — C. W. Gümbel (1) veröffentlicht eine von A. Schwager ausgeführte Analyse der *Asche*, welche, vom Ausbruch des *Aetna* am 29. Mai 1879 herrührend, in Reggio, Calabrien, gesammelt wurde.

1. Gesammtanalyse. — 2. In Schwefelsäure löslich, 33,3 Proc. — 3. In Salzsäure löslich, 14,1 Proc. — 4. Unlöslicher Rest, 52,6 Proc. — 5. Durch den Magneten ausziehbarer und durch verdünnte Salzsäure zersetzter Antheil, 32 Proc. des ausziehbaren Pulvers.

	SiO_2	TiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	FeO	CaO	MgO	K_2O	Na_2O	Summe
1.	50,36	2,46	20,04	2,28	6,71	8,20	3,64	2,43	5,02	101,70 [1])
2.	45,76	2,68	20,96	—	13,11	8,07	4,02	1,71	3,51	99,82
3.	47,09	0,60	13,54	16,52		8,34	4,75	3,14	6,01	99,99
4.	53,73	Spur	21,04	5,21		8,17	2,88	2,66	5,67	100,41 [2])
5.	44,10	2,80	20,65	—	13,64	8,00	4,10	6,71		100.

[1]) Einschliefslich 0,56 Proc. MnO. — [2]) Einschliefslich 1,06 Proc. MnO.

Die Beschreibung der mineralischen Beschaffenheit deckt sich mit der Cossa's; nur betont Gümbel, dafs der durch den Magneten ausziehbare Theil nicht reines Magneteisen ist, sondern, wie Analyse Nr. 5 zeigt, ein an titanhaltigem Magneteisen reiches Glas. Gümbel hält die Asche für ein Zertrümmerungsproduct der schon erstarrten Lava, nicht für ein durch Dampfexhalationen hergestelltes Zerstäubungsproduct der flüssigen.

J. R. Santos (2) analysirte die *Asche des Cotopaxi*, am 23. August 1878 zu Bahia de Caraguez an der Küste von Ecuador, gegen 200 km vom Vulcan entfernt, gesammelt. Das Blei, das die Analyse angiebt, wird als in Silicatform vorhanden angenommen, da es erst nach der Aufschliefsung nachweisbar war. Unter dem Mikroskop liefs sich nur Glassubstanz mit Einschlüssen von Eisenoxyd erkennen.

(1) Jahrb. Min. 1879, 859. — (2) Chem. News 40, 186.

SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	PbO	CaO	Na_2O	K_2O	H_2O
56,661	19,398	7,523	0,575	6,229	6,123	2,425	0,862.

Summe = 99,796. — Spec. Gew. = 2,743.

J. D. Dana (1) publicirt zwei von F. J. Allen ausgeführte Analysen des vom Ihm 1840 am Kilauea gesammelten *Pelehaares*.

1. und 2. Analysen; 3. Mittel.

	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	FeO	MgO	CaO	Na_2O	K_2O	X[1])
1.	50,76	16,68	2,15	7,90	7,65	11,95	2,11	0,55	0,35
2.	50,74	16,39	2,05	7,87	7,65	11,97	2,16	0,57	0,35
3.	50,75	16,54	2,10	7,88	7,65	11,96	2,13	0,56	0,35.

1) Glühverlust.

Summen 1. = 100,10; 2. = 99,75; 3. = 99,92.

E. Kalkowsky (2) deutet die nadelförmigen Mikrolithe des *Thonschiefers* nach einer annähernden, mit nur 8 mg ausgeführten Analyse des von Ihm durch dreizehntägige Behandlung mit Fluſssäure isolirten Materials als *Staurolith*.

Nach O. Lenz (3) ist der *Laterit* Westafrika's, ein eisenschüssiger sandiger Lehm, mit zahlreichen und groſsen Brauneisensteinconcretionen, eine an krystallinische Schiefer gebundene Oberflächenbildung. Eine von C. John ausgeführte Analyse einer Eisenconcretion von dem Strande von Gabun ergab :

SiO_2[1])	Al_2O_3[1])	Fe_2O_3	Al_2O_3	H_2O[2])	H_2O[3])	Summe
10,40	5,42	58,02	12,40	2,45	12,95	101,64.

1) In Salzsäure unlöslich. — 2) Bei 200°. — 3) Beim Glühen. — Spec. Gew. 3,466.

E. Wolff (4) referirt im Anschluſs an frühere (5) Untersuchungen württembergischer Sedimentgesteine über von Ihm und H. Troschke ausgeführte Analysen der obersten *Kalksteine des Juras und ihrer Verwitterungsböden*. Wir können der an wichtigem Detail reichen Arbeit wegen Raummangels nur die folgenden Analysen entnehmen.

(1) Sill. Am. J. [3] **18**, 134. — (2) Jahrb. Min. 1879, 382. — (3) Verh. geol. Reichsanst. 1878, 351; Jahrb. Min. 1879, 966. — (4) Württemb. Jahresh. **34**, 178. — (5) Vgl. JB. f. 1871, 1213.

1. bis 3. Untere thonige Schichten des Krebsscheerenkalkes (unteres Zeta des weifsen Juras); 1. Gestein; 2. abgesiebte Bodenmasse der Ackerkrume; 3. des Untergrundes. Zwischen Böhmenkirch und Heidenheim gesammelt.

4. bis 7. Obere, Feuerstein führende Schichten des Krebsscheerenkalkes (oberes Zeta des weifsen Juras); 4. Gestein; 5. mürbe Verwitterungsrinde desselben; 6. in Spalten des unterliegenden Gesteins eingedrungene Thonmasse; 7. abgesiebte Ackererde. Böhmenkirch.

8. bis 10 Marmorkalk (Epsilon des weifsen Juras); 8. Gestein; 9. Thonmasse, in Spalten des unterliegenden Gesteins eingedrungen; 10. abgesiebte Ackererde. Zwischen Böhmenkirch und Söhnstetten.

	SiO_2 [1]	SiO_2 [2]	Al_2O_3 [1]	Al_2O_3 [2]	Fe_2O_3	Mn_3O_4	$CaCO_3$
1.	10,4930	4,8357	3,5081	0,2583	0,4760	0,0267	75,8244
2.	16,2277	9,2106	6,3557	0,4620	1,1603	0,1667	53,5000
3.	21,7105	18,4374	12,2794	1,2235	2,4913	0,1523	27,6883
4.	4,5904		1,8855				93,4000
5.	7,1696		2,3842				89,7000
6.	35,6443	23,4285	17,3262	0,2843	5,8998	0,3475	1,2582
7.	63,1840	9,7093	6,9969	2,5068	2,3539	0,4467	2,3187
8.	0,2460 [3]	—	0,6400			—	98,5000
9.	25,0291	19,2831	17,6566	0,2378	10,0594	0,2933	5,0650
10.	31,8524	14,8051	11,8117	0,9694	6,2620	0,3346	15,5370.

[1] Unlöslich — [2] Löslich. — [3] Silicate.

	CaO	MgO	P_2O_5	SO_3	K_2O	Na_2O	X [1]	Summe
1.	0,1590	0,6912	0,0480	0,0264	0,4519	0,0780	8,7185	99,5952
2.	Spur	0,4774	0,2240	0,0998	0,8522	0,2177	12,0585	101,0126
3.	0,0512	0,6635	0,1291	0,0712	1,3656	0,2851	14,0563	100,6047
4.	0,0080	0,0190	0,0410	—	0,0825	0,1673	—	100,1937
5.	0,0103	0,0318	0,0509	—	0,0979	0,0776	—	99,5223
6.	0,1024	0,4862	0,1700	0,0388	0,9676	0,6274	13,9799	100,5061
7.	0,2022	0,3264	0,0875	0,0183	1,1485	0,9052	8,7041	98,9085
8.	—	—	0,0134	—	0,0065	0,0141	0,5700	99,9900
9.	0,7427	0,4656	0,1269	0,0491	0,9433	0,2528	20,1723	100,3770
10.	1,4224	0,4190	0,1567	0,0711	0,9321	0,4115	15,9498	100,9348.

[1] Glühverlust.

Emanationen.

J. W. Thomas (1) untersuchte die dem Schachte einer englischen *Kohlengrube* entströmenden *Gase*. Dieselbe war am

(1) Chem. News **29**, 27.

11. September 1878 von einer schweren Explosion betroffen und zur Bekämpfung des entstandenen Kohlenbrandes mit Wasser theilweise erfüllt worden. Die Differenz zwischen den beiden Proben erklärt sich dadurch, daſs die erstere, am 20. September entnommene (während minutlich 14 cbm Gas ausströmten) noch reich an Producten der Explosion und des Brandes ist, während die spätere vom 9. October (33,6 cbm pro Minute) reine Kohlengase darstellt.

	CO_2	O[1])	N[1])	CH_4	C_2H_6[2])	N	Summe
A.	2,54	2,73	10,32	49,11	0,95	34,35	100
B.	2,43	—	—	74,63	0,81	22,13	100.

[1]) Reste der atmosphärischen Luft. — [2]) Die Analyse entsprach nur annähernd dieser Formel.

Wasseruntersuchungen

H. Tornoë (1) theilt die Resultate der norwegischen Nordmeerexpedition über den *Luft- und Kohlensäuregehalt des Seewassers* mit. Nach einer sehr ausführlichen historischen Einleitung und Beschreibung der in Anwendung gelangten Methoden und Apparate, besonders eines von Capitain Wille construirten Wasserschöpfers, berichtet Er zuerst über eine Reihe von Versuchen, welche die Bestimmung der Absorptionscoëfficienten der Luft im Seewasser und ihrer Abhängigkeit von der Temperatur zum Zwecke haben. Die Mittelwerthe dieser Bestimmungen sind in folgender Tabelle zusammengestellt, in welcher die Gasmengen als ccm pro Liter Wasser auf 0° und 760 mm reducirt ausgedrückt sind.

	0°	5°	10°	15°
O	7,77	6,93	6,29	5,70
N	14,41	13,22	12,08	11,01
O + N = 100 O-Proc.	35,03	34 39	34,24	34,11.

(1) J. pr. Chem. [2] 19, 401; 20, 44.

Wie man aus dieser Tabelle ersieht, steht die Stickstoffmenge, welche 1 l Seewasser aus der atmosphärischen Luft absorbirt, in einem sehr einfachen Verhältnifs zur Temperatur t. Es entspricht sehr genau der Gleichung

$$N \text{ (in ccm ausgedrückt)} = 14,4 - 0,23 \cdot t$$

weniger einfach ist dagegen die Gleichung für die absorbirte Sauerstoffmenge. Zwischen 0 und 10^0 nähert sich dieselbe am meisten der Gleichung :

$$O = 7,79 - 0,2 \cdot t + 0,005\, t^2$$

Die relative Zusammensetzung der absorbirten Luft ist somit nicht, wie diefs Bunsen für das destillirte Wasser gefunden, unabhängig von der Temperatur, sondern variirt mit dieser in der Art, dafs der Sauerstoffgehalt auf der Strecke von 0^0 bis 15^0 um ein ganzes Procent sich ändert. Was dann die Zusammensetzung der im Seewasser enthaltenen Luft selbst anbelangt, so liegen eine grofse Reihe von Bestimmungen (94) aus den verschiedensten Tiefen und Orten entnommen vor. Ueber die Veränderung des Sauerstoffgehalts mit der Tiefe giebt folgende Zusammenstellung Aufschlufs, welche die Sauerstoffmenge in Procenten der gesammten Luftmenge ausgedrückt enthält.

Tiefenintervall in engl. Faden	Zahl der Beobachtungen	Mittlere Tiefe in engl. Faden	Mittlerer Sauerstoffgehalt
0	28	0	35,31
0 bis 100	6	69	33,93
100 bis 300	14	210	32,84
300 bis 600	16	420	32,50
600 bis 1000	11	684	32,58
1000 bis 1400	6	1192	32,78
1400 bis 1760	10	1646	32,89.

Der Sauerstoffgehalt der im Meerwasser gelösten Luft ist danach an der Oberfläche ca. 35,3 Procent, nimmt dann mit der Tiefe zuerst schnell, darauf langsamer ab, bis er 32,5 Procent erreicht und danach in gröfseren Tiefen wesentlich constant bleibt. Für die Kenntnifs der Variationen in der absoluten Luftmenge ist es geeigneter, als Mafs den aufgelösten Stickstoff anzuwenden, da derselbe wegen seiner Indifferenz von localen Zufällig-

keiten unabhängiger angesehen werden darf. Aus den Beobachtungen ergeben sich hierfür folgende Mittelwerthe :

Tiefenintervall in engl. Faden	Mittlere Temperatur	Beobacht. Stickstoffgehalt	Nach d. für Temperaturänderung geltenden Formel berechnet
0	6,4	13,07	12,93
0 bis 100	2,7	13,98	13,78
100 bis 300	1,0	14,15	14,17
300 bis 600	— 0,6	14,54	14,54
600 bis 1000	— 0,8	14,04	14,58
1000 bis 1900	— 1,4	14,38	14,72.

Die grofse Uebereinstimmung der beobachteten und berechneten Stickstoffgehalte zeigt, dafs sich die Stickstoffmenge nicht nach dem in grofsen Tiefen herrschenden Druck, sondern einzig und allein nach der Temperatur richtet. Hinsichtlich der im Meerwasser vorhandenen Kohlensäure macht Er auf die schon von Jacobsen (1) beobachteten Schwierigkeiten der Bestimmung derselben aufmerksam, welche wesentlich darin bestehen, dafs die Kohlensäure durch Kochen allein nicht ausgetrieben wird, sondern dafs dieselbe zum gröfsten Theile erst in dem Mafse als das Wasser verdampft entwickelt wird. Er findet die Ursache dieses eigenthümlichen Verhaltens darin, dafs das Meerwasser alkalische Reaction besitzt und eine gröfsere Menge neutral gebundener Kohlensäure enthält, welche erst entwickelt wird, wenn die im Meerwasser vorkommenden Magnesiumsalze sich mit den neutralen Carbonaten umgesetzt haben, was bei dem fortgesetzten Eindampfen stattfinden soll, indem gleichzeitig das Magnesiumcarbonat unter Austritt von Kohlensäure in immer basischere Verbindungen zerfällt. Als Durchschnittswerth Seiner zahlreichen Bestimmungen ergeben sich 52,78 mg neutral gebundener Kohlensäure, und 43,64 mg sauer gebundener Kohlensäure pro Liter.

D. Amato und Figuera (2) untersuchten die Gase eines kleinen Sees, *Lago di Naftia* oder *Lago dei Palici*, bei Palagonia, Sicilien.

(1) JB. f. 1873, 188. — (2) Gazz. chim. ital. 9, 404; Ber. 1879, 2366 (Corresp.).

1. Durch Auskochen des Wassers erhalten; a. in 100 Theilen Gasgemenge; b. in 1 l Wasser. — 2. Direct aufgefangen in 100 Theilen Gasgemenge.

	H_2S	CO_2	CH_4	O	N	Summe
1. a.	6,167	84,581	2,422	4,515	1,894	99,579
b.	2,519	84,540	1,169	1,843	0,777	40,848
2.	—	94,23	1,82	0,28	3,79	100,12.

C. Estcourt (1) liefert Partialanalysen der Wässer des Sees *Thirlmere* und des Flusses *Vyrnyw*, welche den Städten Manchester und Liverpool zugeführt werden sollen.

J. Fletcher (2) stellte einige Experimente über die Einwirkung des Wassers aus dem Flusse *Vartry* auf Bleiröhren an. Dublin wird mit diesem Wasser versorgt.

A. Sauer (3) publicirt Zahlenberichtigungen zu der von uns nur citirten (4) Lossier'schen Arbeit über die Wässer der *Arre* und *Rhone*.

D'Abbadie (5) veranlafste Untersuchungen des *Nil*wassers auf den Gehalt an Salpetersäure vor, während und nach der Ueberschwemmung. Es ergaben sich bedeutende Schwankungen, nämlich 0,01 g vor, 0,0038 g im l während der Ueberschwemmung; die dritte Probe lieferte, weil sie, durch organische Stoffe verunreinigt, in Paris verdorben ankam, keine brauchbaren Resultate. Wenn Abbadie selbst den Gehalt an Salpetersäure im Nilwasser mit der Bildung derselben bei den im Oberlaufe des Flusses niedergehenden Gewitterregen in Zusammenhang bringt, so bestätigen die Analysen diese Ansicht offenbar nicht.

F. B. Power (6) analysirte das Wasser der Mineralquelle zu *Rosheim* im Elsafs.

In 10000 Theilen :

Baryumsulfat	0,0011
Calciumsulfat	0,0324
Kaliumsulfat	0,0445
zu übertragen	0,0780

(1) Chem. News **40**, 39. — (2) Chem. News **40**, 171. — (3) N. Arch. ph. nat. [3] **1**, 191. — (4) Vgl. JB. f. 1878, 1295. — (5) Compt. rend. **88**, 1117. — (6) J. pr. Chem. [2] **19**, 223.

Uebertrag	0,0780
Natriumsulfat	0,0008
Ammoniumsulfat	0,1552
Ammoniumdicarbonat	0,0102
Calciumdicarbonat	3,1792
Magnesiumdicarbonat	0,5568
Ferrodicarbonat	0,0060
Chlorammonium	0,0677
Chlorlithium	0,0128
Chlormagnesium	0,0478
Magnesiumnitrat	0,1631
Thonerde	0,0019
Kieselsäure	0,1082
Organische Substanzen	0,0048
Summe	4,3925
Freie Kohlensäure	0,6851
Sauerstoff	0,2198
Stickstoff	0,5755.

Spur von Phosphorsäure.

Spec. Gew. = 1,00018. — Temp. = 11,2° bei 22,1° Lufttemperatur.

Die frei aus der Quelle aufsteigenden Gase bestehen aus 2,22 Proc. CO_2, 13,92 Proc. O und 83,86 Proc. N.

C. Philipps (1) untersuchte ein durch die Abfallstoffe einer Gasfabrik verdorbenes Brunnenwasser in *Strafsburg*, Elsafs.

E. Reichardt (2) veröffentlicht eine eigene und eine von Sonnenschein ausgeführte Analyse der Soolquelle von *Suhl*, Thüringen.

A. und B. Reichardt : A. g im l; B. g im kg; C. Sonnenschein, g im kg.

	A.	B.	C.
Chlornatrium	4,1613	4,1307	4,52847
Chlorkalium	0,5960	0,5916	—
Chlorlithium	0,0177	0,0176	0,00014
Chlorcalcium	2,7875	2,7670	2,07401
Chlormagnesium	0,1616	0,1595	0,08825
Chlorstrontium	—	—	0,00021

(1) Arch. Pharm. [3] **15**, 526. — (2) Arch. Pharm. [3] **14**, 252.

	A.	B.	C.
Brommagnesium	0,0059	0,0059	0,01288
Calciumsulfat	0,3523	0,3497	0.28760
Kaliumsulfat	—	—	0,06911
Calciumdicarbonat	0,0512	0,0508	0,26766
Baryumdicarbonat	0,0025	0,0024	—
Strontiumdicarbonat	0,0024	0,0023	—
Ferrocarbonat	0,0005	0,0005	—
Manganocarbonat	0,0009	0,0009	—
Magnesiumborat	—	—	0,00012
Magnesiumphosphat	—	—	0,00031
Kieselsäure	0,0125	0,0124	0,01200
Organische Substanzen	0,0500	0,0496	—
Freie Kohlensäure	24,185 ccm	24,00 ccm	24 ccm.

Aufserdem Spur von Jod.

Direct bestimmter Abdampfungsrückstand = 8,670 g im l; Glührückstand = 7,875 g im l (nach Reichardt).

Temperatur der Quelle 12,5°; spec. Gew. = 1,0074 bei 20°.

Die Differenzen zwischen B und C rühren, wie auch Reichardt angiebt, grofsentheils von Verschiedenheit der Berechnungsmethoden her.

Th. Poleck (1) analysirte das Wasser des Oberbrunnens in *Flinsberg* am Iserkamme, Schlesien. Die Quelle entspringt einem zersetzten Gneifse und liefert stündlich 1000 l. Auffallend ist der hohe Gehalt an Titansäure, die bislang nur in Spuren in einigen Mineralwässern gefunden wurde.

g in 10 l:

$NaCl$	KCl	K_2SO_4	Na_2CO_3	Li_2CO_3	Am_2CO_3
0,0618	0,0253	0,1041	0,4705	0,0101	0,0107

$CaCO_3$	$MgCO_3$	$FeCO_3$	$MnCO_3$	$Al_2P_2O_8$
0,9648	0,7245	0,2442	0,0067	0,0087

SiO_2	TiO_2	Summe	CO_2 [1])	CO_2 [2])	Temp.
0,3995	0,0026	3,0356 [3])	0,1055	25,429	7' bei 14,5°.

[1]) Halbgebunden. — [2]) Frei, 13229 ccm bei 7° entsprechend. — [3]) Die Summirung ergiebt 3,0335.

Spuren von J, B_2O_3, As_2O_5, Sb, Sn, Ni, Cu, Bi, Ba, Sr.

(1) Ber. 1879, 1902.

Für den Ockerabsatz der Quelle fand Poleck folgende procentliche Zusammensetzung :

Fe_2O_3	$CaCO_3$	$MgCO_3$	$BaSO_4$	Mn	Cu	Ni
43,75	0,57	0,30	0,014	0,027	0,015	0,003

Bi	P_2O_5	SiO_2	TiO_2	Al_2O_3	X [1])	H_2O [2])	Y [3])
0,003	1,43	3,16	3,13	n. best.	7,86	32,15	7,35.

[1]) Unlöslicher Rückstand, Sand u. s. w. — [2]) Bei 120°. — [3]) Glühverlust.

J. Krosz (1) liefert Partialanalysen der Wässer der öffentlichen Brunnen *Husums*.

W. F. Gintl (2) publicirt die Analyse des Ferdinandsbrunnen zu *Marienbad*, Böhmen. Die Quelle liefert 1458 l in der Stunde.

A. die kohlensauren Salze als einfache Carbonate ; B. als Dicarbonate berechnet.

In 10000 Gewichtstheilen :

	A.	B.
Kaliumsulfat	0,49262	0,49262
Natriumsulfat	47,15345	47,15345
Calciumsulfat	0,14899	0,14899
Natriumnitrat	0,12355	0,12355
Chlornatrium	17,11257	17,11257
Chlormagnesium	0,77146	0,77146
Natrium(di)carbonat	14,54793	20,58100
Lithium(di)carbonat	0,19061	0,30408
Ammonium(di)carbonat	0,05099	0,07436
Calcium(di)carbonat	4,80347	6,91661
Magnesium(di)carbonat	3,95385	6,02491
Ferro(di)carbonat	0,53464	0,73736
Mangano(di)carbonat	0,13281	0,18356
Basisches Aluminiumphosphat	0,06334	0,06334
Kieselsäure	0,77645	0,77645
Organische Substanz	1,00521	1,00521
Halbgebundene Kohlensäure	10,60759	—
Freie Kohlensäure	31,79302	31,79302.

Spuren von As, B, Br, Sr.

Spec. Gew. = 1,0085 bei 20,6°. — Temp. = 10,3° bei 20,2° Lufttemperatur.

(1) Arch. Pharm. [3] **13**, 515. — (2) J. pr. Chem. [2] **20**, 356.

Die frei der Quelle entsteigenden Gase enthielten (auf 0° und 760 mm Druck reducirt) 93,847 Volumproc. CO_2, 1,917 O und 4,246 N (mit Spur eines Kohlenwasserstoffs).

V. Th. Magerstein (1) analysirte die Mineralwässer von *Zuckmantel* (A) und *Einsiedel* (B) in Oesterreich-Schlesien.

g in 10 l :

	Fe_2O_3 [1])	CaO	MgO	K_2O	Na_2O	SiO_2	SO_3	Cl
A.	0,6692	0,2138	0,0482	0,1562	0,2673	0,0430	0,2466	0,0352
B.	0,2600	0,0218	0,0129	0,0115	0,0037	Spur	0,0185	0,0296.

1) Im Wasser als FeO enthalten.

Spuren von Al_2O_3 und P_2O_5.

	A.	B.
Direct bestimmter Rückstand	1,721	0,3616
Spec. Gew. bei 16°	1,0029	1,001.

Beim Kochen liefern beide Wässer viel Eisenoxyd. Die Quellabsätze enthalten in 100 Theilen :

	X[1])	Fe_2O_3	Al_2O_3	CaO	MgO	SO_3	P_2O_5	CO_2	Cl
A.	11,010	72,600	1,005	0,289 [2])	Spur	0,403	Spur	—	Spur
B	6.219	46,188	6,590	20,381	0,073	0,365	0,598	18,914	0,659.

1) In Säuren unlöslich. — 2) $CaCO_3$

Aufserdem Spuren von Alkalien.

v. Radziszewski (2) untersuchte die Carlsquelle (A) und die Ameliaquelle (B) zu *Iwonicz*, Galizien. Eine am gleichen Orte befindliche Gasquelle, Belkotka genannt, liefert nach Ihm fast ausschliefslich Kohlenwasserstoff und nur 4,22 Volumproc. Kohlensäure.

In 1000 Theilen :

	A.	B.
Chlornatrium	8,00667591	6,74278660
Chlorkalium	0,07971480	0,06746270
Bromnatrium	0,03647958	0,01748530
Jodnatrium	0,02400700	0,01361652
Natriumcarbonat	1,63589453	1,29231951
Lithiumcarbonat	0,01896960	0,01643990
zu übertragen	9,79974142	8,15011053

(1) Verh. geol. Reichsanst. 1879, 191. — (2) Arch. Pharm. [3] **13**, 459.

	A.	B.
Uebertrag	9,79974142	8,15011058
Calciumcarbonat	0,21547700	0,20221800
Strontiumcarbonat	0,01221600	0,01026900
Baryumcarbonat	0,01941000	0,01921000
Magnesiumcarbonat	0,08461200	0,07327200
Ferrocarbonat	0,00594500	0,00950910
Kieselsäure	0,02383000	0,02166600
Organische Bestandtheile	0,07144730	0,13204060
Unwägbar	0,19767828	0,20281277
Summe	10,42235000 [1])	8,82010000 [2])
Halbgebund. Kohlensäure	0,86546710	0,68482610
Ammoniumdicarbonat	0,01408560	0,01340294
Freie Kohlensäure	0,56274370	0,28023780
Methylwasserstoff	0,02293980	0,01757610
Stickstoff	0,00930110	0,00823690
Gesammtsumme	11,89688730	9,82437984.

[1]) Die Summirung ergiebt 10,43235700. F. N. — [2]) Die Summirung ergiebt 8,82110800. F. N.

Aufserdem Spuren von Al, Mn, H_3PO_3 und H_3BO_3.

Spec. Gew. bei 4° 1,006955 1,005721.

E. Paterno und G. Mazzara (1) analysirten das Wasser von *Termini-Imerese*, Provinz Palermo, Sicilien. Beigegeben sind der Arbeit Analysen desselben Wassers aus den Jahren 1818, 1823 und 1825.

g im kg :

NaCl	$CaCl_2$	$MgCl_2$	$CaSO_4$	$CaCO_3$	$MgCO_3$
11,9358	0,0560	1,3756	1,5683	0,1210	0,0066
CO_2[1])	CO_2[2])	N	O	Spec. Gew.	Temp.
0,0567	0,0166	0,0168	0,0011	1,0119	43,5°.

[1]) Halbgebunden. — [2]) Frei.

Aufserdem Spuren von P_2O_5, SiO_2, J, Li, Al_2O_3 und Fe.

E. Willm (2) publicirt mehrere Analysen von Mineralquellen der *Auvergne*.

Royat : 1. Eugeniequelle oder Quelle der Commune; 2. Quelle Saint Martin; 3. Quelle Saint Victor; 4. Quelle César.

(1) Gazz. chim. ital. **9**, 71. — (2) Bull. soc. chim. [2] **31**, 3.

Saint-Nectaire-le-Haut : 5. Quelle des Mont Cornadore; 6. Felsenquelle; 7. Parkquelle.

Saint-Nectaire-le-Bas : 8. Quelle Saint Cézaire; 9. Quelle Gros-Bouillon.

Châtel-Guyon : 10. Quelle Deval; 11. Quelle Gargouilloux; 12. Quelle Vernière; 13. Quelle Sardon.

g in 10 l:	1.	2.	3.	4.
Kieselsäure	0,1026	0,0958	0,1050	0,0815
Thonerde	—	0,0027	—	—
Calciumcarbonat	0,7766	0,6172	0,7058	0,4540
Magnesiumcarbonat	0,3497	0,4359	0.4519	0,2560
Eisencarbonat	0,0518	0,0141	0,0420	0,0340
Eisenarseniat	0,0008	0,0010	0,0021	0,0008
Natriumcarbonat	0,7374	0,6611	0,6777	0,3371
Kaliumcarbonat	0,1423	0,1560	0,1564	0,0984
Lithiumcarbonat	0,0322	0,0229	0,0246	0,0191
Natr;umsulfat	0,1643	0,1482	0,1612	0,0893
Chlornatrium	1,6728	1,5930	1,6479	0,6528
Summe [1])	4,0297	3,7480	3,9746	2,0249.
Direct gefunden	4,0011	3,7082	3,9565	1,9779.
Kohlensäure, halbgeb.	0,9143	0,8430	0,9079	0,5431
„ frei	1,3955	1,5524	1,7508	1,8188
Temperatur	34,2°	29,5°	21,3°	28,5°.

In Nr. 4 Spuren von Jod, in allen von SH_2.

	5.	6.	7.	8.	9.
Kieselsäure	0,1280	0,1275	0,1302	0,1355	0,1250
Thonerde	0,0024	—	—	—	—
Calciumcarbonat	0,4535	0,4044	0,3945	0,4632	0,4871
Magnesiumcarbonat	0,3537	0,3087	0,2393	0,3008	0,3224
Eisencarbonat	0,0168	0,0186	0,0114	0,0114	0,0149
Eisenarseniat	0,0015	0,0021	0,0021	0,0027	0,0013
Natriumcarbonat	1,4595	1,7219	1,9191	1,7539	1,6213
Kaliumcarbonat	0,2226	0,2583	0,1383	0,3499	0,2890
Lithiumcarbonat	0,0559	0,0337	0,0381	0,0502	0,0248
Natriumsulfat	0,1401	0,1655	0,1736	0,1751	0,1478
Chlornatrium	2,1235	2,4496	2,5907	2,7774	2,4729
Summe [1])	4,9575	5,4903	5,6473	6,0201	5,5071.
Direct gefunden	4,9595	5,4960	5,6630	6,0180	5,5160.

[1]) Bei der Summirung der Posten erhält man für einige Nummern kleine Differenzen gegen die angegebene Summe. F. N.

	5.	6.	7	8.	9.
Kohlensäure, halbgeb.	1,0937	1,1641	1,1593	1,2309	1,1710
„ frei	0,7083	0,4124	1,4034	0,5192	0,6724.
Temperatur	37,5°	35,0°	21,3°	35,5°	35,5°.

In Nr. 6 Spuren von Jod; in allen von SH_2.

	10.	11.	12.	13.
Eisenarseniat	0,0018	0,0009	0,0014	n. best.
Calciumcarbonat	1,7050	1,6132	1,7410	1,7450
Magnesiumcarbonat	0,3059	0,2682	0,2660	0,1756
Eisencarbonat	0,0305	0,0420	0,0513	0,0420
Kieselsäure	0,1110	0,1100	0,1290	0,1190
Thonerde	Spur	Spur	0,0012	Spur
Chlormagnesium	1,2326	1,3130	1,2642	1,3063
Chlornatrium	1,8661	1,8232	1,7901	1,7268
Chlorkalium	0,1891	0,1528	0,1380	0,1568
Chlorlithium	0,0146	0,0146 [2])	0,0113	n. best.
Natriumsulfat	0,5264	0,5250	0,5260	0,5309
Summe [1])	5,9822	5,8529	5,9195	5,8034
Direct gefunden	6,0068	5,8530	5,8675	5,8211.
Kohlensäure, halbgeb.	0,9221	0,8661	0,9248	0,8759
„ frei	1,0710	1,6831	1,0197	1,2159
Temperatur	32,5°	27,0°	30,0°	33,0°.

[1]) Bei der Summirung der Posten erhält man für einige Nummern kleine Differenzen gegen die angegebene Summe. F. N. — [2]) Nur annähernd bestimmt.

Derselbe (1) konnte den von Garrigou (2) im Wasser von *Saint Nectaire-le-Haut* angegebenen, von J. Lefort bestrittenen Gehalt an *Quecksilber* in einem Falle dadurch nachweisen, daſs sich eine mit einer Zinnplatte zu einem Elemente combinirte Goldplatte nach vierzehntägigem Eintauchen mit einer Spur Quecksilber überzog. Das Wasser entstammte der Felsenquelle. Da aber weder für das Wasser der benachbarten Quelle du Mont Cornedore, noch im Absatz der erstgenannten Quelle, noch in einer zweiten Probe des Wassers derselben Quelle der Nachweis gelang, so ist das Quecksilber wohl kein constanter Bestandtheil und sicher nicht in dem von Garrigou angenommenen relativ hohen Procentsatz (3) vorhanden.

(1) Compt. rend. 88, 1032. — (2) Vgl. JB. f. 1877, 1387. — (3) Uebrigens doch nur 0,0080 Prom für Co, Ni, Cu, Pb, Ag, Hg, As, Sb, Sn gemeinschaftlich. *F. N.*

T. L. Phipson (1) bestimmte für eine Reihe *englischer* Wässer den Gesammtrückstand und den Gehalt an organischer Substanz. Wir reproduciren aus der Arbeit die einzige vollständigere Analyse, die der Quelle von *Sleaford*, Lincolnshire.

A. Grains in der Gallone; B. g in 10 l.

	$NaCl$	$MgCO_3$	Na_2CO_3	$CaCO_3$	Na_2SO_4	K_2SO_4
A.	76,0	1,5	44,0	7,0	35,0	2,0
B.	13,0	0,3	7,5	1,2	6,0	0,3

	SiO_2	Fe_2O_3	X [1])	Summe
A.	1,0	0,5	2,0	169,0
B.	0,2	0,1	0,3	28,9.

[1]) Organische Substanz.

C. Meymott Tidy (2) fährt in der Publikation monatlicher Controlanalysen der *Londoner* Trinkwässer fort (3).

W. Johnstone (4) liefert eine vollständigere Analyse der schon von J. Dewar (5) untersuchten St. Dunstan's Quelle zu *Melrose*, Schottland :

g im l :

Baryumsulfat	0,004441
Strontiumsulfat	0,001571
Calciumsulfat	0,088017
Magnesiumsulfat	0,030377
Brommagnesium	0,000397
Jodmagnesium	0,000945
Chlorkalium	0,009900
Chlorlithium	0,000463
Chlorammonium	0,040985
Chlornatrium	0,544276
Chlormagnesium	0,027528
Aluminiumphosphat	0,019503
Calciumphosphat	0,012511
Calciumcarbonat	0,028544
Magnesiumcarbonat	0,037205
Ferrocarbonat	0,529553
Manganocarbonat	0,001278
Kieselsäure	0,027866
Quellsäuren	0,014059
Summe	1,420519 [1]).

[1]) Unbedeutende Differenz zwischen Summe und Posten. F. N.

(1) Chem. News **40**, 1 u. 54. — (2) Chem. News **39**, 72, 150, 174 u. 240; **40**, 6, 31, 68, 76, 182 u. 225. — (3) Vgl. JB. f. 1878, 1313; f. 1877, 1387; f. 1876, 1305. — (4) Chem. News **39**, 259. — (5) Vgl. JB. f. 1871, 1233.

Aufserdem Spuren von Fl und P_2O_5.

Spec. Gew. = 1,0019156; Temp. = 50° Fahrenheit (10°) bei 62° Fahrenheit (16,6°) Lufttemperatur.

Die durch Auskochen gewonnenen 139,477 ccm Gas (bei 15° und 760 mm Druck gemessen) enthielten 101,434 ccm CO_2, 6,793 ccm O und 31,250 ccm N.

Th. Andrews (1) analysirte Absätze aus *Grubenwässern* einer bei *Silkstone*, Yorkshire, gelegenen Kohlengrube.

A. bildete sich als Kesselstein der Dampfkessel; B. in Kugelform im Speisewasserreservoir, in welchem das Wasser durch Dampf auf etwas über 70° erhitzt wird.

	SiO_2	Fe_2O_3	Al_2O_3	$CaSO_4$	MgO	P_2O_5	X [1])	Y [2])	Summe
A.	1,80	5,34		78,55	0,65	0,76	6,85	5,80	99,75
B.	1,80	62,86	5,43	0,40 [3])	Spur	2,81	2,30	24,40	100.

1) Ungebundenes Wasser. — 2) Gebundenes Wasser und organische Substanz. — 3) CaO.

Die Kugelform der unter B analysirten Absätze führt Andrews auf Strömungen im Innern des Reservoirs zurück, dessen äufsere Wandungen von dem erhitzenden Dampfe umspielt werden. Das Wasser, das die Absätze liefert, sammelt sich auf dem Silkstoner Kohlenlager in einer Tiefe von 32 m, reagirt sauer und greift sowohl in flüssiger als in Dampfform die Eisentheile der Maschinen sehr stark an. Nach Gehalt und Eigenschaften wechselt es bedeutend, je nach den atmosphärischen Verhältnissen und Andrews stellte Experimente an (von denen wir einige in tabellarischer Uebersicht geben), um den Einflufs längerer Trockenheit (A) oder feuchten Wetters (B) auf die Beschaffenheit des Wassers zu constatiren.

	A.	B.
Beim Erhitzen tritt Trübung ein bei . . .	63,9°	71,4°
Es lösen an Eisen während 8 Monate: 3500 Grains Wasser	4,73 Gr	2,91 Gr
oder 10 l Wasser	13,5 g	8,3 g
Zur Neutralisation braucht man an Na_2O: für die Gallone Wasser	17,85 Gr	10,48 Gr
oder für 10 l	2,97 g	1,79 g

(1) Chem. News 40, 103.

	A.	B.
Der Totalrückstand beträgt : in der Gallone	198,80 Gr [1])	56,20 Gr [1])
oder in 10 l	34,09 g	9,46 g
Von SO_3 ist in Sulfatform vorhanden : in der Gallone	115,41 Gr	67,62 Gr
oder in 10 l	19,79 g	11,60 g.

[1]) Extreme Werthe ; Wiederholungen der Untersuchung ergaben geringere Differenzen.

Nach A. Almén (1) zeichnen sich zwei zu *Carlstad* am Wenersee 1875 zufällig erbohrte *Quellen* durch einen hohen Eisengehalt aus, indem die eine 0,593, die andere 0,669 $FeCO_3$ auf 10000 Th. Wasser enthält. Noch auffallender ist das relative Vorwiegen des Eisens gegen die übrigen Besandtheile : 44 Proc. $FeCO_3$ bei Nr. 1 und 40,5 Proc. bei Nr. 2 der festen Theile überhaupt.

E. Erdmann (2) berichtet, dafs man zu *Helsingborg*, Schweden, in Triasschichten bei einer ungefähren Tiefe von 100 m *Soolquellen* erbohrte, deren 1,42 Proc. betragende feste Bestandtheile sich nach einer Analyse von H. Sautesson zusammensetzen aus :

NaCl	KCl	$CaCl_2$	$CaSO_4$	$MgCl_2$	Summe
89,49	0,81	6,48	0,05	2,75	99,58.

Plohn (3) analysirte auf H. Abich's (4) Veranlassung eine *Soole*, die zugleich mit Naphtha einem Bohrloche auf der Insel *Tscheleken*, Kaspisee, entströmt. An Naphtha wurden täglich 8000 bis 10000 Pud (130000 bis 164000 kg) geliefert.

1. g in 100 ccm. — 2. Proc. des Rückstandes.

	$CaCl_2$	$MgCl_2$	NaCl	KCl	X [1])	Spec. Gew.	Temp.
1.	6,23	1,10	19,405	0,275	28,02	1,165 bei 17°	37°
2.	22,23	3,92	69,25	0,97	—	—	—

[1]) Direct bestimmter Rückstand.

Aufserdem war Brom, Jod und Borsäure vorhanden, konnte aber wegen Geringfügigkeit des Materials nicht bestimmt werden. In Spuren war Lithion nachweisbar. Abich macht auf den

(1) Im Ausz. Ber. 1879, 1724 (Corresp.). — (2) Im Ausz. Jahrb. Min. 1879, 952. — (3) Jahrb. geol. Reichsanst. 1879, 166 und 186. — (4) Vgl. diesen JB. S. 1240.

hohen Gehalt an Chlorcalcium (den des Todten Meeres noch um 9 Proc. übersteigend) und auf das Fehlen der Sulfate aufmerksam. Letzterer Umstand beweist, dafs es sich nicht um Abstammung des Wassers aus dem Kaspisee handeln kann, da dessen Trockenrückstand 24,11 Proc. Magnesiumsulfat enthält.

R. v. Drasche (1) giebt einige kurze Notizen über mehrere *Schwefelwasserstoffquellen Japans.*

C. A. Ashburner (2) beschreibt eine Wasser- und *Gasspringquelle* von *Kane,* Pennsylvanien. Sie entströmt einem Bohrloche, das bis zu 600 m tief auf Petroleum niedergestofsen, dann aber wegen Erfolglosigkeit verlassen wurde. Bei 100 m Tiefe wurde eine Wasserader durchsunken, bei 420 m eine Gasquelle erbohrt. Die in Pausen von dreizehn zu dreizehn Minuten eintretenden und anderthalb Minuten andauernden Explosionen, welche Gemenge von Wasser und brennendem Gas 30 bis 45 m hoch emporwerfen, sind offenbar eine Reaction der comprimirten Gase gegen die belastende Wassersäule.

Meteoriten.

C. Klein (3) publicirt einen Katalog der *Meteoritensammlung der Universität Göttingen,* nach welchem dort 118 Localitäten Steine und 91 Localitäten Eisen vertreten sind. Von den letztgenannten Nummern ist aber eine, Polen, höchst wahrscheinlich zu streichen, da es sich, wie C. Klein, unterstützt von F. Wöhler (4), zeigt, vermuthlich um Eisen von Lenarto, Ungarn, handelt.

C. Rammelsberg (5) schliefst an eine frühere Arbeit (6) eine kritische Uebersicht der neueren Forschungen über die *chemische Natur der Meteoriten* an.

Daubrée (7) bedient sich bei der Fortsetzung (8) Seiner *Experimente* über die Einwirkung stark gespannter Gase auf

(1) Jahrb. Min. 1879, 41. — (2) Sill. Am. J. [3] **18**, 394. — (3) Im Ausz. Jahrb. Min. 1879, 408. — (4) Jahrb. Min. 1879, 370. — (5) Berl. Acad. Ber. 1879, 371. — (6) Vgl. JB. f. 1870, 1394. — (7) Compt. rend. **89**, 325. — (8) Vgl. JB. f. 1877, 1390.

feste, den Meteoriten vergleichbare Körper, kugelförmiger Eisenstücke und läfst auf die in eine Grube eingesetzten Kugeln 15,7 kg Dynamit, bei einer späteren Reihe von Experimenten auch Nitroglycerin einwirken. Als ganz besonders charakteristisch werden von Einwirkungen auf die nicht zertrümmerte, aber 0,34 m tief in den Boden der Grube eingetriebene Kugel Vertiefungen angegeben, welche, bis zu 7 cm tief, von einem 3 mm hohen Wulste umrandet sind. Die Grube, ursprünglich 1,60 m im Durchmesser und 1,70 m tief, wurde durch die Explosion in ihrem tieferen Theile um 0,60 m erweitert; in dem thonigen Sand, in welchem sie abgeteuft worden war, waren sphäroïdische Hohlräume, 20 bis 30 cm im Durchmesser, entstanden und es erwies sich der Sand mit einzelnen gröfseren, besonders aber vielen kleinen, mit dem Magneten ausziehbaren Eisentheilen durchsetzt. Eine Uebersicht über die ganze Reihe der Experimente und eine Parallele mit den Erscheinungen bei den Meteoriten schliefsen die Arbeit.

J. L. Smith (1) stellte Widmanstetten'sche *Figuren* auf einem siliciumhaltigen *Eisen* dadurch dar, dafs Er dasselbe längere Zeit hindurch auf einem Kalksteine im Flusse erhielt. Es oxydirt hierbei ein Theil des Siliciums und tritt mit dem Kalk zusammen, zugleich aber bildet sich eine krystallinische Anordnung heraus, welche beim Anätzen sichtbar wird. Smith folgert aus Seinen Experimenten im Zusammenhalte mit denen Meunier's (2), dafs die Widmanstetten'schen Figuren nicht als für Meteoreisen charakteristisch angesehen werden können, zumal nachdem auch umgekehrt viele ächte *Meteoreisen* diese Figuren nicht zeigen.

St. Meunier (3) schliefst aus Form und Art der Verknüpfung der metallischen Körner in den „*Sporadosidères*", dafs dieselben unmöglich geschmolzen sein können, da sie nicht zugerundet sind und die steinigen Theile des Meteoriten gelegentlich einhüllen. Er zeigt, dafs beim Einwirken von Wasserstoff

(1) Compt. rend. **88**, 1124. — (2) Vgl. JB. f. 1878, 1315. — (3) Compt. rend. **88**, 794; Jahrb. Min. 1879, 906.

auf ein Gemenge von Olivinkörnern mit Eisenchlorür durch Reduction ein demjenigen der „Sporadosidères“ vollkommen gleiches Gefüge entsteht und zwar bei einer so niedrigen Temperatur (bedeutend unter 500°), dafs ein der gleichen Temperatur ausgesetzter grauer „Sporadosidère“ keine Veränderung (Schwärzung) erlitt. Auch für das Ovifakeisen folgert Er aus der ganz ähnlichen Beschaffenheit der metallischen Körner, dafs dasselbe keiner bedeutend erhöhten Temperatur ausgesetzt gewesen sein könne, kann sich deshalb, obgleich Er terrestrischen Ursprung für dasselbe annimmt, auch nicht mit Smith's Reductionshypothese (1) einverstanden erklären, sondern hält es für ein im Tiefsten der Erde anstehendes und in Fragmentform ohne Schmelzung vom erumpirenden Basalt heraufgerissenes Gestein. Behufs Darstellung einer diesem Eisen ähnlichen Legirung änderte Er (2) seine früheren Experimente (3) dahin ab, dafs Er zur Reduction der Chlorüre nicht Wasserstoff, sondern Kohlenoxyd anwandte; Er erhielt dann jene dem Gufseisen ähnliche, wasserstofffreie Kohleneisencombination, die nach Ihm das terrestrische Eisen im Gegensatz zum wahrhaft meteorischen charakterisirt. — Daubrée (4) berichtet der französischen Academie über diese und frühere Experimente Meunier's.

Tacchini (5) wies *magnetische Kügelchen*, 0,004 bis 0,041 mm im Durchmesser, in einem Staube nach, der mit einem Regen nach einem heftigen Scirocco im Februar 1879 an mehreren Orten Italiens (Neapel, Termini, Palermo) niederfiel. Tacchini vergleicht die Kügelchen mit den von Meunier und Tissandier (6) beobachteten, ohne aber unbedingt kosmischen Ursprung anzunehmen.

J. G. Galle und A. v. Lasaulx (7) beschreiben die näheren Umstände und die Producte eines Meteoritenfalles, der am 17. Mai 1879 bei *Gnadenfrei* zwischen Reichenbach und

(1) Vgl. JB. f. 1878, 1321 und die letzten Arbeiten in diesem JB. — (2) Compt. rend. 88, 924. — (3) Vgl. JB. f. 1878, 1315. — (4) Compt. rend. 89, 215. — (5) Compt. rend. 88, 618. — (6) Vgl. JB. f. 1878, 1314; f. 1876, 1310. — (7) Berl. Acad. Ber. 1879, 750.

Frankenstein, Schlesien, erfolgte. Es wurden zwei Steine aufgefunden; der eine, etwa 1 kg schwer, wenig südlich von Gnadenfrei, 0,3 m tief in den Boden eingeschlagen; der zweite, etwas kleinere, wurde in Schobergrund, 3 km nordöstlich vom ersteren, 15 bis 24 cm in das Feld eingedrungen, aufgehoben. Beide sind gleicher Beschaffenheit, nur zeigt der kleinere äufserlich und auch im Innern Rostflecke, die leicht erklärlich sind, da er erst nach einem halben Tage aufgefunden wurde. Die Schmelzrinde, mit der beide überzogen sind, zeigt die charakteristischen Fingereindrücke; die Grundmasse ist grau, in ihr liegen bis zu 3 mm grofse Kugeln und Kugelfragmente. Die makroskopische und mikroskopische Untersuchung ergab als Bestandtheile Nickeleisen, Magnetkies, Troilit, Chromeisen, Enstatit und Olivin, letztere beiden Mineralien gemeinschaftlich die Kugeln bildend. Die Structur ist die eines Trümmergesteins. Die chemische Analyse lieferte :

1. Gesammtanalyse. — 2. Lösliches Silicat, Olivin. — 3. Dasselbe auf 100 berechnet, der Formel $2 Mg_2SiO_4, Fe_2SiO_4$ entsprechend — 4. Unlösliches Silicat, Enstatit. — 5. Dasselbe auf 100 berechnet, eine thonerdehaltige Mischung der Formel $3 MgSiO_3, FeSiO_3$. — 6. Nickeleisen, der Formel Fe_6Ni entsprechend.

	SiO_2	Al_2O_3	FeO	MgO	CaO	Na_2O	Fe	Ni	S
1.	32,11	1,60	14,88	17,03	2,01	0,76	25,16	3,92	1,87
2.	17,20	—	12,16	12,43	—	—	—	—	—
3.	40,20	—	28,42	31,38	—	—	—	—	—
4.	29,63	2,34	9,12	11,43	2,83	1,02	—	—	—
5.	52,56	4,15	16,18	20,28	5,02	1,81	—	—	—
6.	—	—	—	—	—	—	85,1	14,9	—

In Nr. 1 aufserdem : 0,57 Proc. Cr_2O_3 und Spuren von P, Mn und Co. Summen : 1. = 99,85; 2. = 42,79; 3. = 100; 4. = 56,37; 5. = 100; 6. = 100.

Die mineralische Zusammensetzung berechnet sich zu : 26,16 Proc. Nickeleisen, 4,79 Proc. Magnetkies und Troilit, 0,85 Proc. Chromeisen, 34,03 Proc. Enstatit und 34,02 Proc. Olivin.

C. Winkler (1) veröffentlicht eine genaue Untersuchung des Meteoriten von *Rittersgrün*. Derselbe stellt mit denen von

(1) Im Ausz. Jahrb. Min. 1879, 902.

Steinbach und Breitenbach vermuthlich ein Fragment eines einzigen grofsen Meteoriten dar, im Hinblick auf die grofse mineralogische Uebereinstimmung und den Umstand, dafs die drei Orte nur 8 km von einander entfernt sind. Der Meteorit ist vermuthlich 1164, nach Anderen zwischen 1540 und 1550 gefallen, wurde 1833 aufgefunden und 1861 für Freiberg erworben. Ursprünglich 86,5 kg schwer, wiegt das Hauptstück jetzt nach Zerschneidung und Schleifung 55 kg. Als nähere Bestandtheile berechnen sich : 50,406 Proc. *Nickeleisen*, Fe_9Ni, 0,149 *Phosphornickeleisen*, $(Fe, Ni)_4P$, 0,274 *Phosphoreisen*, Fe_2P, 0,169 *Siliciumeisen*, Fe_2Si, 0,015 *Schwefeleisen*, FeS, Spur von *Kohlenstoffeisen*, 0,018 *Kupfer*, 7,211 *Troïlit*, 8,527 *Asmanit*, für welchen A. Weisbach den Nachweis der Identität mit *Tridymit* (1) führt, 32,908 *Bronzit*, früher für Olivin gehalten, 0,323 *Chromeisen*. Die im Mittel 51,06 Proc. betragenden metallischen Bestandtheile haben ein spec. Gew. von 7,8, die unmetallischen (im Mittel 48,94 Proc.) von 3,12, der Gesammtmeteorit von 4,29. Ferner läfst sich nachweisen, dafs der Meteorit das 1,03fache seines Volumens an einem brennbaren Gase enthält. Beim Erhitzen schwärzen sich die unmetallischen Bestandtheile, woraus Winkler schliefst, dafs der Meteorit beim Niederfallen keine Temperaturerhöhung erlitten hat. Die Verallgemeinerung dieser Beobachtung führt Winkler zu der Annahme, dafs die Rinde gewisser Meteoriten nicht durch Anschmelzung, sondern durch mechanisches Abschleifen entstanden sei und dafs die Lichterscheinung beim Falle nicht auf Glühen des ganzen Meteoriten, sondern auf Explosion brennbarer Gase und Absprühen des abgeschliffenen Staubes zurückgeführt werden müsse.

W. Pillitz (2) analysirte den *Zsadányer* Meteoriten (3).

1. Gesammtanalyse. — 2. Metallkörner. — 3. Silicatmasse.

(1) In Uebereinstimmung mit A. v. Lasaulx, vgl. JB. f. 1878, 1212. — (2) Zeitschr. anal. Chem. 1879, 58. — (3) Vgl. JB. f. 1878, 1317.

	Cu	Sn	Mn[1])	Fe	Ni	S	P	C	X[2])
1.	0,63		1,64	18,23	2,76	2,64	0,45	0,21	0,56
2.	2,323		6,047	67,219	10,177	9,734	1,658	0,774	2,065

	FeO	Cr_2O_3	Al_2O_3	MgO	CaO	K_2O	Na_2O	SiO_2
1.	11,09	0,94	2,23	16,46	3,45	4,31	0,31	34,88
3.	15,054	1,276	3,027	22,343	4,683	5,850	0,421	47,346.

1) Als Metall vorhanden, wird durch Quecksilberchlorid gelöst. — 2) Chromeisen.

Summen : 1. = 100,79 oder 99,35 nach Abzug der dem Schwefel und Phosphor äquivalenten Sauerstoffmenge; 2. = 100; 3. = 99,997.

Spuren von Co und MnO.

Daubrée (1) beschreibt einen am 14. Juli 1845 in der Gemeinde *Teilleul*, Manche, gefallenen Stein von 780 g an Gewicht. Eine Kruste, die aber im Gegensatze zu dem gewöhnlich matten Aussehen der Rinden glänzend ist, umgiebt ihn allseitig. Das Innere ist weich, tuffartig und zeigt dunkelgrüne, hellgrüne und weifse Partien. Die mineralische Analyse läfst Anorthit, Enstatit, ein monoklines Mineral, reich an dunkelgefärbten Einschlüssen, Olivin und sehr wenig Nickeleisen, Magnetkies und Chromeisen erkennen. Ein starker Elektromagnet zog nur 0,2 Proc. aus. Die chemische, von Sorel ausgeführte Analyse ergab 26,3 Proc. in kochender Salpetersäure löslichen Antheil auf 73,7 unlöslichen und für den ersteren die folgende Zusammensetzung, welche sich recht gut auf ein Gemenge, in welchem Anorthit vorwaltet, deuten läfst :

SiO_2	Al_2O_3[1])	MgO	CaO	Summe	Spec. Gew.
39,20	44,56	1,40	14,70	99,86	3,235.

1) Mit etwas Fe_2O_3.

A. E. Nordenskiöld (2) bespricht Meteore, die am 18. März 1877 und 28. Juni 1876 (3) in Schweden beobachtet wurden. Das erstere zersprang über dem zur Zeit mit Eis bedeckten *Wenersee*, das letztere zeichnete sich durch eine ungewöhnliche Lichtstärke aus, so dafs es trotz dem hellsten Sonnen-

(1) Compt. rend. 88, 544; Jahrb. Min. 1879, 905. — (2) Im Ausz. Jahrb. Min. 1879, 77. — (3) Im Texte des uns allein zugänglichen Excerpts steht 1873, nach der Ueberschrift mufs es dagegen 1876 heifsen. *F. N.*

scheine von Stockholm bis Christiania, von Mora bis Wisingsö gesehen wurde. Es entspricht dies einem elliptischen Territorium von 450 und 300 km Durchmesser. Etwas nördlich vom Mittelpunkte dieser Fläche, bei *Ställdalen,* zersprang das Meteor in einer Höhe von etwa 38 km und lieferte 11 Steine im Gewichte von 35 kg. Auffallend ist, dafs in der Nähe der Fallstätte kein Feuerphänomen beobachtet wurde, sondern zitternde dunkle Wölkchen, aus denen die Detonationen zu stammen schienen. Die Steine, deren Temperatur weder besonders hoch noch auffallend niedrig war, zeigen eine harte, bald graue, bald schwarze Grundmasse, durchsetzt von schwarzen glänzenden Flächen, mit Körnern von Olivin, Nickeleisen in Körnern und in netzförmigen Adern, sowie Magnetkies. Das mikroskopische Bild erinnert stark an das des Meteoriten von Orvinio. G. Lindström analysirte die graue (A) und die schwarze (B) Grundmasse, welche sich als chemisch fast identisch erwiesen. Da sich die graue Substanz bei Rothgluth schwärzt, so wird wohl nur eine ungleiche Erhitzung die Ursache der verschiedenen Färbung sein. Es stimmt damit der Umstand, dafs die Schmelzrinde bald nur eine dünne Haut, bald eine dickere Kruste bildet.

	SiO_2	P_2O_5	Al_2O_3	Cr_2O_3	FeO	MnO	NiO	CaO
A.	35,71	0,30	2,11	0,40	10,29	0,25	0,20	1,61
B.	38,32	0,31	2,15	—	9,75	1,00	0,42	1,84

	MgO	Na_2O	K_2O	Fe	Ni	Co	P	S	Cl
A.	23,16	0,62	0,15	21,10	1,61	0,17	0,01	2,27	0,04
B.	25,01	nicht bestimmt		17,48	1,02		—	2,51	—

Spec. Gew. 3,733 bis 3,745.

Aus diesen und anderen, in dem uns allein zugänglichen Excerpt nicht reproducirten Analysen berechnet Nordenskiöld für A 5,74 Proc. Magnetkies, 19,42 Proc. Nickeleisen, 33,46 Proc. lösliche, 40,69 unlösliche Silicate und 0,59 Proc. Chromeisen; für B 6,36 Proc. Magnetkies, 14,65 Proc. Nickeleisen, 78,99 Proc. Silicate und Chromeisen. Eine andere Probe ergab in B nur 4,51 Proc. Magnetkies. Nordenskiöld vereinigt den Meteoriten von Ställdalen mit denen von Hefsle,

Erxleben, Lixna, Blansko, Ohaba, Pillistfer, Dundrum und Orvinio und nennt die ganze Gruppe die der *Hefsleiter*. Die Analysen aller dieser Meteoriten ergeben nämlich eine an Identität grenzende Zusammensetzung, wenn man nur die Metalle berechnet, ohne Rücksicht auf die Oxydationsstufen derselben. Hieraus schliefst Nordenskiöld, dafs sich die sämmtlichen Meteoriten der Gruppe ursprünglich in gleichem (ganz metallischem oder ganz oxydirtem) Zustande befunden haben und nur verschieden weit vorgeschrittene Stadien der Oxydation, respective der Reduction darstellen. Da das metallische Eisen in den betreffenden Meteoriten der jüngste Bestandtheil zu sein scheint, so ist ein Reductionsprocefs der wahrscheinlichere, den Nordenskiöld übrigens in gröfsere Entfernung von der Erde verlegt.

H. Trautschold (1) berichtet, dafs am 20. November 1878 bei dem Dorfe *Rakowka*, Bezirk Galun, Gouvernement Tula, unter donnerähnlichem Geräusch ein kopfgrofser Chondrit fiel und etwa 0,3 m in den Boden schlug. Aus den Händen der Bauern, die den Stein pulverisirt als Heilmittel anwandten, konnte ein 6 cm zu 5 cm grofses Stück, theilweise mit Schmelzrinde überzogen, behufs näherer Untersuchung gerettet werden.

C. U. Shepard (2) bespricht einen Meteoritenfall, der sich am 10. Mai 1879 unter heftigen Explosionen zu *Estherville*, Emmet County, Jowa, vollzog. Beim Nachsuchen entdeckte man eine 3,6 m im Durchmesser haltende und 1,8 m tiefe, mit Wasser gefüllte Grube und in dieser in einem etwa 2 m tiefen Loche den gröfsten Stein, 59 kg schwer. In unmittelbarer Nähe der Grube fand man noch zwei Steine von 14 und 1,8 kg, sowie mehrere kleine, 30 bis 250 g schwer, 3 km westlich aber noch eine Masse von 70 kg, 1,3 m tief im Boden. Zur Untersuchung kamen bis jetzt nur kleine Fragmente des einen der gröfseren Steine. Sie zeigen, dafs Olivin (spec. Gew. = 3,35) vorwiegt; ihm folgt Eisen (spec. Gew. = 5,97), theils dendritisch, theils Chrysolithkörner einhüllend. Ferner läfst sich Troilit, ein Feld-

(1) Jahrb. Min. 1879, 144. — (2) Sill. Am. J. [3] 18, 186.

spath (vermuthlich Anorthit), Chromeisen und ein weiteres Mineral unterscheiden. Sämmtliche Bestandtheile sind deutlich krystallinisch; am Chrysolith, Feldspath und Troilit treten einzelne Flächen auf. Die Schmelzrinde ist nur dort matt, wo die Silicate das Material geliefert zu haben scheinen, einzelne Stellen sind metallglänzend, vielleicht von umgeschmolzenem Eisen herrührend. — G. Hinrichs (1) giebt in einem von Daubrée der französischen Academie vorgelegten Berichte über denselben Fall das Gewicht des einen Steins zu 210 kg an.

Nach A. E. Törnebohm (2) ist das *Eisen* von *Ovifak* nicht direct dem Basalt, sondern einem in diesem als Einschlufs vorkommenden Dolerit eingelagert, der neben Plagioklas, Augit, Olivin, Titaneisen und Glas in unregelmäfsigen Zwischenräumen aufser dem vermuthlich an Schreibersit reichen Eisen Magnetkies und ein Eisensilicat enthält, letzteres im frischen Zustande dem Chlorophäit, im zersetzten dem Hisingerit ähnlich. Neben diesem Dolerit kommt auch ein aus Labrador, Anorthit, Graphit und Spinell bestehendes Gestein als Einschlufs im Basalt vor. An einem andern Punkte Grönlands (Assuk) ist das gediegene Eisen an ein nicht basaltisches, Enstatit und Plagioklas führendes Gestein geknüpft. — J. L. Smith (3) erweitert Seine (4) Mittheilungen über das Ovifakeisen zu einer Monographie, welche neben dem mineralogisch-chemischen auch das geographische und historische Detail giebt. Wir entnehmen der umfangreichen Arbeit die folgenden Analysen:

1. Aeufsere Hülle der grofsen Blöcke von Ovifak. — 2. Eisen aus dem Innern der Blöcke. — 3. Eisenbrocken aus dem Dolerit, von anderen Eisenvarietäten durch höheres spec. Gew. und durch Hämmerbarkeit verschieden. — 4. Eisen in äufserlich rostigen Stücken, schwerer als Nr. 1 und 2, leichter als Nr. 3, an der Luft Eisenoxyd und Chloreisen bildend. — 5. Magnetkies aus dem Basalt, vom Troïlit verschieden, mit Silicaten innig gemengt; Mittel aus mehreren unter einander ziemlich stark abweichenden Analysen. — 6. und 7. Derselbe, 6. vor, 7. nach Abzug der Silicatbeimengung. — 8. Nickelhaltiger Eisenkies aus einem Basaltgange von Igdlokungoak, ein Block von

(1) Compt. rend. **88**, 1219 u. 1220. — (2) Im Ausz. Jahrb. Min. 1879, 173. — (3) Ann. chim. phys. [5] **16**, 452. — (4) Vgl. JB. f. 1878, 1321.

28000 kg. — 9. Eisen von Niakornak. — 10. Dolerit von Ovifak mit innig beigemengtem Eisen, welches nicht ganz entfernt werden konnte und deshalb die Zahlen für die Eisenoxyde zu hoch erscheinen läfst. — 11. Dolerit mit Hisingerit, Eisen und Schwefeleisen, welche Beimengungen sich aber leicht entfernen liefsen. — 12. Rollstück von der Küste. — 13. und 14. Eisenfreie Dolerite, in geringer Entfernung von Ovifak anstehend. — 15. Hisingerit aus dem Dolerite von Ovifak. — 16. und 17. Wenn man den graphithaltigen Dolerit in Sauerstoff erhitzt, so erhält man 82,50 Proc. Rückstand; von diesen besitzen 78 Proc., die mit Alkalicarbonat aufschliefsbar sind, die Zusammensetzung unter Nr. 16; während der unlösliche Rest (Nr. 17) Korund ist. — 18. Dolerit (1) von Assuk.

	FeO [1]	Fe	Ni	Co	Cu	S	P	Cl	C	H_2O	X [2]
1.	76,21	16,56	1,08	0,48	0,08	1,12	0,14	Spur	1,36	4,50	—
2.	—	93,16	2,01	0,80	0,12	0,41	0,32	0,02	2,34	—	—
3.	—	90,17	6,50	0,79	0,13	—	—	—	—	—	1,54
4.	—	88,13	2,13	1,07	0,48	0,36	0,25	0,08	2,33	—	4,20
5.	—	58,48	1,05	0,55	1,58	38,38	—	—	—	—	—
6.	—	52,94	5,06	—	Spur	33,41 [3]	—	—	—	—	8,59
7.	—	57,91	5,35	—	—	36,74	—	—	—	—	—
8.	—	53,01	3,11	0,78	2,43	36,85	0,42	—	—	—	3,20
9.	—	92,45	2,88	0,43	0,18	1,25	0,24	—	1,74	—	1,31.

[1]) Die Oxydationsstufe des Eisens läfst sich nicht exact bestimmen. — [2]) Silicate. — [3]) Aus der Differenz bestimmt.

Summen : 1. = 101,53; 2. = 99,18; 3. = 99,13; 4. = 99,03; 5. = 100,04; 6. = 100; 7. = 100; 8. = 99,80; 9. = 100,48.

In 1. und 9. Spuren von CaO und MgO.

	SiO_2	Al_2O_3	FeO	Fe_2O_3	CaO	MgO	X [1]	H_2O	Summe
10.	41,06	10,20	21,01	8,32	8,10	8,76	1,22	3,21	101,88
11.	46,40		31,75		10,01	8,72	2,12	1,89	100,89
12.	48,00	12,20	15,31	3,20	9,70	8,63	1,16	2,25	100,45
13.	48,02	15,06	9,45	6,50	9,52	8,62	2,23	—	99,58
14.	49,02	13,11	11,20	5,03	10,10	8,16	1,68	1,80	100,30
15.	30,04	—	—	57,12	—	—	—	10,89	98,05
16.	34,16	33,85	17,00	—	8,80	4,23	—	—	98,04
17.	0,95	92,02		3,25	—	2,68	—	—	98,90
18.	54,80	13,40	14,02	—	7,84	5,38	2,18	1,50	99,15.

[1]) Alkalien.

(1) Vgl. hiergegen Törnebohm's Bestimmung, diesen JB. S. 1280.

Aufserdem in Nr. 18 : MnO = 0,12 ; P = 0,06 ; in Nr. 14 : MnO = 0,02 ; in Nr. 18 : Ni = 0,08 ; Spuren von Ni und Co in Nr. 18 und 14 ; von Co in Nr. 18.

F. Wöhler (1) bespricht bei Gelegenheit der Arbeit von Smith die von Ihm selbst (2) 1872 publicirte Analyse des Eisens von Ovifak (das sich übrigens in den sieben Jahren nicht verändert hat, obgleich es ungeschützt aufgehoben wurde) und kommt hinsichtlich der Oxydationsstufe des Eisens zu der Annahme, dafs Oxydul vorliegt. Berechnet man unter dieser Annahme die Zusammensetzung der von Wöhler analysirten Probe, so erhält man :

Fe	FeO	FeS [1])	Ni [2])	C	X [3])	Y [4])	Summe
36,35	49,90	7,75	1,66	3,69	0,69	0,08	100,13.

[1]) In der in Smith's Arbeit enthaltenen Reproduction steht irrthümlicher Weise Eisensulfat. — [2]) Kobalthaltig. — [3]) Phosphoreisen. — [4]) Silicat, Chrom, Kupfer.

Ueber Meunier's das Eisen von Ovifak betreffende Experimente wurde oben (3) berichtet.

(1) Jahrb. Min. 1879, 832. — (2) Vgl. JB. f. 1871, 1240; f. 1873, 1252. — (3) Vgl. diesen JB. S. 1273.



Autorenregister.

Sachregister.

Aeq.	bedeutet	Aequivalent.
Anal.	„	Analyse.
Anw.	„	Anwendung.
Atomw.	„	Atomwärme.
Best.	„	Bestimmung.
Bestandth.	„	Bestandtheil.
Bild.	„	Bildung.
chem.	„	chemisch.
Const.	„	Constitution.
Dampfd.	„	Dampfdichte.
Darst.	„	Darstellung.
Eig.	„	Eigenschaften.
Einw.	„	Einwirkung.
Erf.	„	Erfindung.
Erk.	„	Erkennung.
Erstp.	„	Erstarrungspunkt.
Gewg.	„	Gewinnung.
Krystallf.	„	Krystallform.
lat. Dampfw.	„	latente Dampfwärme.
lat. Schmelzw.	„	latente Schmelzwärme.
Lösl.	„	Löslichkeit.
Nachw.	bedeutet	Nachweisung.
Prüf.	„	Prüfung.
Pseudom.	„	Pseudomorphose.
Scheid.	„	Scheidung
Schmelzp.	„	Schmelzpunkt.
Siedep.	„	Siedepunkt.
Spannkr.	„	Spannkraft.
sp. G.	„	specifisches Gewicht.
sp. V.	„	specifisches Volum.
sp. W.	„	specifische Wärme.
therm.	„	thermisch.
Umwandl.	„	Umwandlung.
Untersch.	„	Unterscheidung.
Unters.	„	Untersuchung.
Verb.	„	Verbindung.
Verh.	„	Verhalten.
volumetr.	„	volumetrisch.
Vork.	„	Vorkommen.
Wirk.	„	Wirkung.
Zers.	„	Zersetzung.
Zus.	„	Zusammensetzung.

Die einzeln aufgezählten Salze und zusammengesetzten Aether stehen im Allgemeinen unter dem Namen der Säure oder des Salzbilders, die Haloïdverbindungen organischer Radicale bei letzteren.

Bei den Chlor-, Brom-, Jod-, Nitro-, Amidosubstitutionsproducten siehe auch Mono- oder Di- oder Tri- u. s. w. -chlor-, -brom- u. s. w. substitutionsproducte. Statt Orthochlor-, Metachlor-, Parachlor- u. s. w. derivate siehe Mono-, Di- u. s. w. derivate (Ortho-, Meta- und Paraderivate sind durch die kleinen vorgesetzten resp. Buchstaben (o-), (m-), (p-) angedeutet. In der Reihenfolge der Substitutionsproducte ist chlor- vor brom-, brom- vor jod-, jod- vor nitro-, nitro- vor amido- gestellt, so daſs z. B. zu suchen ist: Dinitrochlorbenzol bei Monochlordinitrobenzol; Nitrometabromnitrobenzol bei Monobromdinitrobenzol u. s. w.

Nachtrag.

Druck von Wilhelm Keller in Giessen.

